

Die Mischungswärme
in flüssigen binären Systemen
des Aluminiums und
des Magnesiums mit B-Metallen

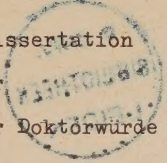
von

GERNOT KEIL

5
1961

Die Mischungswärme in flüssigen binären Systemen
des Aluminiums und des Magnesiums
mit B-Metallen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Gernot Keil
aus
München
1961



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr.F.E. Wittig

2. Berichterstatter: Professor Dr.G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 11. 1961

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.M. Schwab,
möchte ich an dieser Stelle für die wohlwollende
Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso schulde ich

Herrn Privatdozenten Dr. F. E. Wittig
meinen aufrichtigsten Dank für die Überlassung des
Themas, seine wertvollen Ratschläge und die bei der
Arbeit erwiesene Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
I.Abschnitt: Beschreibung der Apparatur	11
1. Der Aufbau	11
2. Das Oxydationsschutzrohr und die Probe	14
3. Die Argonreinigungsanlage	15
4. Die Temperaturablesung	16
5. Die Eichung	17
II.Abschnitt: Meßmethode und Auswertung	19
1. Der Vorgang der Wärmeentwicklung	19
2. Die Auswertung der Meßreihen	24
III.Abschnitt: Die Meßergebnisse	31
1. Allgemeines zur Mischungswärme	31
2. Die Mischungswärme der Aluminiumsysteme	33
a) Vorbemerkungen	33
b) Das System Aluminium - Zink	33
c) Das System Aluminium - Cadmium	39
d) Das System Aluminium - Indium	43
e) Das System Aluminium - Thallium	46
f) Das System Aluminium - Zinn	46
g) Das System Aluminium - Blei	50
h) Das System Aluminium - Wismut	53
i) Diskussion der einzelnen Aluminiumsysteme	58
3. Thermische Analyse und Zustandsbild im System Al - Bi	61
a) Eine Anordnung zur thermischen Analyse	61
b) Ausführung der Messungen und Ergebnisse	63
c) Beitrag zur Aufklärung des Zustandsbildes	65
4. Die Mischungswärme der Magnesiumsysteme	69
a) Vorbemerkungen	69
b) Das System Magnesium - Blei	72
c) Das System Magnesium - Zinn	79
d) Das System Magnesium - Zink	85
e) Das System Magnesium - Aluminium	90
f) Diskussion der einzelnen Magnesiumsysteme	96

IV. Abschnitt: Regelmäßiges Verhalten der ξ -Kurven	101
1. Die Reihe des Aluminiums	104
Vergleich mit anderen Reihen	105
2. Die Reihe des Magnesiums	106
Vergleich mit anderen Reihen	108
3. Der Einfluß der Elektronegativität	111
Zusammenfassung	116
Literaturverzeichnis	117

E i n l e i t u n g

Das Objekt der Chemie ist die Stoffänderung. Sie erschöpft sich aber nicht in einer Katalogisierung von Tatsachenmaterial, sondern ihr Ziel ist die Kenntniss des Aufbaus und des Reaktionsvermögens der Materie. Die Erscheinungen sollen unter wenigen, übersichtlichen Gesichtspunkten eingeordnet werden.

Ein Grundproblem der Chemie ist die Frage nach den Bindungskräften, die zwischen den Atomen wirken. Hieraus ergibt sich eine erste grobe Einteilung auf Grund des Auftretens der polaren Bindung und der unpolaren Bindung. In diese beiden Gruppen, läßt sich aber die metallische Bindung nicht einordnen. Sie ist zwar ebenfalls unpolar, doch sind die Bindungskräfte nicht gerichtet, sie ergeben sich vielmehr aus einem allgemeinen Mangel an Elektronen in Bezug auf jedes Atom. Dieser metallische Zustand ist für die Mehrzahl der Elemente im Periodensystem charakteristisch. Die Existenz der Metallchemie begründet sich daher zunächst einfach aus dem häufigen Auftreten der metallischen Bindung. Wenn man die Durchleuchtung der physikalischen Bedingtheiten chemischer Reaktionen als die Aufgabe der Physikalischen Chemie bezeichnet, so ist die Metallchemie ein ausgesprochen physikalisch-chemischer Forschungszweig. Sie hat zwar den chemischen Charakter der metallischen Bindung zu erforschen, doch bleibt ihr Ziel der Einblick in die Gesetzmäßigkeiten, denen die Stoffe bei ihrer Wechselwirkung unterworfen sind. Es wird eine möglichst übersichtliche Theorie angestrebt, welche die bisherigen Anschauungen der physikalischen Chemie über die Bindung im festen und flüssigen Zustand ergänzt und vervollständigt.

Im festen Zustand ist es verhältnismäßig leicht, die Elemente in Bezug auf ihre Wechselwirkung untereinander bestimmten Gruppen zuzuordnen, die sich durch Modellvorstellungen beschreiben lassen. Es stehen ja neben energetischen Untersuchungen die Methoden der Spektrographie und Röntgenographie zur Analysierung der Struktur und der Bindung zur Verfügung. So hat man gerade auf dem Gebiet der metallischen Bindung eine Reihe von verschie-

denen Bindungszuständen aufstellen können, die sich strukturell und energetisch unterscheiden. Im flüssigen Zustand dagegen liefern strukturelle Untersuchungen meist keine sehr bedeutsamen Ergebnisse. Bei allen flüssigen Legierungen erhält man ähnliche verwaschene Verteilungsfunktionen, die nur allgemeine Aussagen zulassen, wie sie zum Teil sogar für kondensierte Edelgase gelten. Hier ist man daher fast ausschließlich auf die Erforschung der energetischen Zusammenhänge angewiesen.

Gerade bei metallischen Wechselwirkungen sind aber die zugänglichen Energiegrößen wesentlich kleiner als in anderen Bindungsgruppen, Dies trifft besonders für die Mischungswärme zu, die am besten Aufschlüsse über die Bindungsenergie geben kann. Zuverlässige Messungen sind daher auf diesem Gebiet selten. Von einer Beherrschung der direkten kalorimetrischen Methoden bei höheren Temperaturen kann in den meisten Fällen keine Rede sein. Aber auch durch Berechnung der Mischungsenthalpie aus anderen thermodynamischen Größen, die leichter zu bestimmen sind, lassen sich keine genaueren Werte erzielen. Hier sind die Ungenauigkeiten grundsätzlicher Natur. Bei EMK- und Dampfdruckmessungen bestimmt man die Freie Enthalpie und die Entropie. Die Mischungsenthalpie ergibt sich dann als Differenz zweier großer Zahlen, die beide mit einem Meßfehler behaftet sind. Die ergebnisse weichen bei Dampfdruckmessungen um 30% und mehr von den kalorimetrischen ab, bei EMK- Messungen um mehr als 10%. Genügend genaue Meßdaten lassen sich also nur durch exakte kalorimetrische Meßeinrichtungen gewinnen, die eine Meßgenauigkeit von einigen Prozent aufweisen. Diese Forderung, die überhaupt Voraussetzung ist für Aussagen über die flüssigen Mischphasen, wird erfüllt durch das vor sechs Jahren von KLEPPA entwickelte Kalorimeter (-1-) und die in demselben Zeitraum unabhängig davon entwickelten Kalorimeter von WITTIG und Mitarbeitern (-2,3,4,5-).

Das WITTIG-HUBERSche Kalorimeter war für Temperaturen bis 600°C bestimmt. Mit ihm wurden ausgedehnte Untersuchungen der Mischungswärmen von B-Metallen unternommen, um erst einmal Material in die Hand zu bekommen, das für die Beurteilung bisheriger An-

schauungen über metallische Mischphasen als Grundlage dienen konnte. Dabei zeigten sich sehr bald gewisse Regelmäßigkeiten in Bezug auf die Stellung der beiden Mischpartner im Periodensystem. Das regelmäßige Verhalten der Mischungswärme wurde zunächst an allen zugänglichen Systemen von B-Metallen untereinander beleuchtet. Für die höher schmelzenden Metalle wurde dafür das 1959 von WITTIG und GEHRING gebaute Hochtemperaturkalorimeter für Temperaturen bis 1100°C eingesetzt.

Im Bereich der B-Metalle lassen sich also bestimmte Regeln für das Verhalten der Mischungswärmen angeben. Nachdem dies erhärtet ist, erhebt sich nun die Frage nach der Begrenzung des Gebietes, in dem diese Regeln gelten. Man wird vermuten, daß sich der Bindungsmechanismus ändert, wenn man den Bereich der B-Metalle verläßt. Dabei gehen wir von der Vorstellung aus, daß sich auch im flüssigen Zustand die Elemente in bestimmten Gruppen zusammenfassen lassen, die bestimmten Bindungsregeln gehorchen. In dieser Arbeit werden daher die Systeme des Aluminiums und des Magnesiums untersucht, die aus dem Bereich der B-Metalle herausführen und zu den Erdalkali- und Alkalimetallen überleiten. Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurden an dem dritten Kalorimeter von WITTIG und SCHMATZ inzwischen schon die Systeme der Alkalimetalle mit B-Metallen in Angriff genommen (-6-).

Das Kalorimeter von WITTIG und GEHRING ist aber nicht nur für höher schmelzende Metalle wie Aluminium, Magnesium oder Silber geeignet, sondern es lassen sich auch Mischungslücken untersuchen, deren kritischer Punkt weit über dem Schmelzpunkt der Komponenten des Legierungssystems liegt. Solche Mischungslücken sind zum Teil über 800°C noch nicht genau bekannt. Es kann also allmählich genügend Material zusammengetragen werden, um zu etwas weitgehenderen Aussagen über binäre Mischphasen zu gelangen.

Wir haben in dieser Arbeit die Mischungswärme an sieben Aluminiumsystemen und an vier Magnesiumsystemen ermittelt. Nach einer kurzen Beschreibung der Apparatur und einer Untersuchung von Auswertverfahren und Ausgleichsverfahren werden die Meßergebnisse mitgeteilt. Unsere Messungen im System Al-Bi führen uns dann zusammen mit einer thermischen Analyse zu einer Revision der Mischungslücke in diesem System. Anschließend an diesen Abschnitt werden die Ergebnisse diskutiert und mit anderen Meßergebnissen von WITTIG und Mitarbeitern verglichen.

I. Beschreibung der Apparatur

1. Der Aufbau

Das Hochtemperaturkalorimeter, mit dem wir unsere Messungen der Mischungswärmen vorgenommen haben, wurde von WITTIG und GEHRING gebaut und ist bereits ausführlich beschrieben worden. (-5,7-). Es ist für Meßtemperaturen bis 1100°C dimensioniert. Wärmemengen von ca 100 Joule bis 2000 Joule sind zwischen 600° und 1000°C auf ± 1 bis 2% genau bestimmbar. Aber auch Wärmemengen von 2 Joule können noch nachgewiesen werden, wobei sich der Fehler auf 15% erhöht. Wir geben nun einen kurzen Abriß des mechanischen und elektrischen Aufbaus der Apparatur.

Das eigentliche Kalorimeter ist von zwei ineinandergeschachtelten Thermostaten umgeben. Der äußere wird äußerer Ofen genannt und sorgt für die Aufrechterhaltung der Arbeitstemperatur ($\pm 0,05^{\circ}$). In ihm steht der eigentliche Thermostat, dessen Temperatur dann auf einige Tausendstel Grad konstant gehalten werden kann. Das Kalorimeter steht abgeschirmt im Innern des Thermostaten und wird nicht geheizt.

a) Der äußere Ofen

Auf ein senkrecht stehendes, 120cm langes Pythagorasrohr von 12cm Durchmesser ist bifilar der Heizdraht aus Kanthalband gewickelt. Der Wärmeisolation nach außen dient ein Schamottrohr und eine ca. 40cm dicke Schicht aus Steinwolle. Eine gute Wärmeisolation wirkt sich günstig auf die Temperaturregelung aus. Bei Temperaturen über 700°C wird der Mantel aus Weißblech, der die Steinwolle zusammenhält, wassergekühlt, um die Raumtemperatur nicht zu sehr zu erhöhen. Am Keramikrohr oben und unten ist ein Kühlflansch aufgesetzt, der den Innenraum dicht abschließt und an dem die sämtlichen Einbauten befestigt sind. Der obere Kühlflansch hat eine zentrale Bohrung, durch die die Probe eingeführt wird (siehe c). Ein Ni-NiCr-Thermoelement auf der Heizwicklung dient einem Photozellenregler als Meßfinger und wird zugleich zur Temperaturbeobachtung

verwendet. Ein zweites ebensolches Thermoelement ist mit einem Fallbügelregler verbunden, der die Funktionen des elektronischen Reglers in Zeiten übernimmt, in denen nicht gemessen wird.

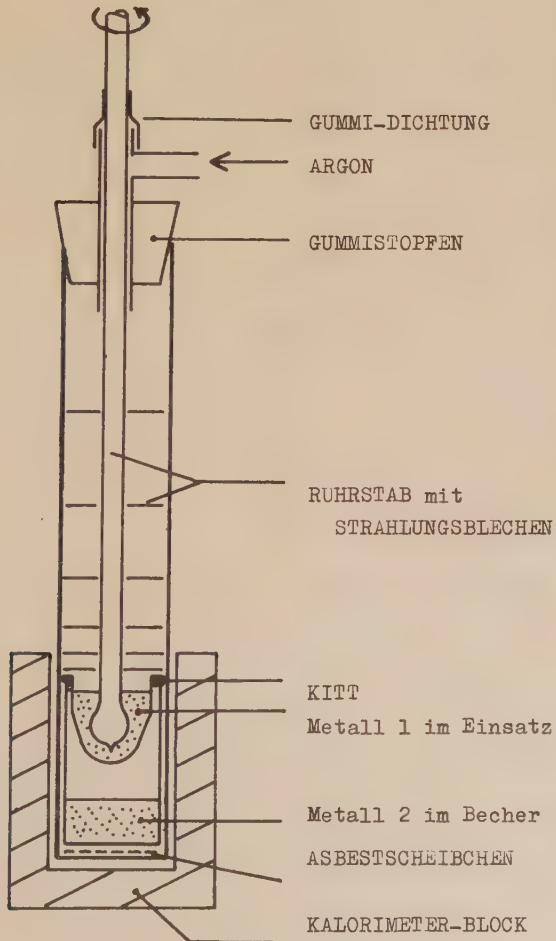
b) Der Thermostat

Der Metallblock-Thermostat, der sich in dem Pythagorasrohr befindet, ist aus einem hochhitzebeständigen Stahl gefertigt. Er ist 4,5cm hoch und oben und unten in einen Satz von Strahlungsblechen eingebettet. Eine obere und untere Zusatzheizung sorgen dafür, daß der vertikale Temperaturgradient im Innern des Thermostaten Null ist. Die Thermostatenheizung ist außen isoliert aufgewickelt. Der Thermostat enthält 4 radiale Bohrungen für ein vierfaches Pt-PtRh-Thermoelement, dessen einer Ast durch den ganzen Block geschoben werden kann, und weitere 6 Bohrungen für ein sechsfaches Pt-PtRh-Differentialthermoelement zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Kalorimeter. Das vierfache Thermoelement ist mit einem elektronischen Regler mit zwei Photozellen verbunden und dient zugleich zur Temperaturbeobachtung.

c) Das Kalorimeter

Im Innern des Thermostaten befindet sich, von 2 Strahlungsblechen umgeben, das Kalorimeter, dessen Innendurchmesser nur 3,2cm beträgt. Die Wandung enthält nicht nur das sechsfache Differentialthermoelement, sondern auch eine Heizung, die aber in dieser Arbeit nicht zur Messung benötigt wird, sondern zum schnellen Aufheizen des Kalorimeters nach dem Einbau einer neuen Probe. Das Kalorimeter ist nach oben offen, ein lose aufsitzendes Keramikrohr mit dem gleichen Innendurchmesser stellt den Zugang von außen her. Von dem oberen Rande des äußeren Ofens bis zur Mitte des Kalorimeters reicht diese Bohrung, durch die der Einbau der Proben erfolgt. Das Gefäß mit der Probe steht aber nicht direkt im Kalorimeter, sondern ist von einem unten geschlossenen Schutzrohr umgeben, das über den äußeren Ofen hinausreicht. Dieses Rohr kann durch Auspumpen von Luft befreit und mit einem Schutzgas gefüllt werden. Nur so ist es möglich, eine Oxydation der Probe zu verhindern. Der

Becher mit der Probe wird zuerst in diese Oxydationschutzanordnung gestellt, die dann, wie aus Abb.1 ersichtlich ist, mit dem Rührer und Strahlungsblechen versehen und verschlossen wird. Nach mehrmaligem Auspumpen und Einleiten von Argon wird dann dieses ganze Rohr von oben in den Ofen und das Kalorimeter eingeführt. Gegen den oberen Kühlflansch wird mit einem Gummiring abgedichtet. Durch den gesamten Innenraum des Ofens wird ebenfalls Argon geleitet, doch ist hier auf eine genaue Abdichtung verzichtet worden.



2. Das Oxydationsschutzrohr und die Probe

Obwohl das Schutzrohr, das MÜLLER eingeführt hat (-8-), vom Innern des Kalorimeters durch die ganze Apparatur nach außen reicht, war bei der Ausführung aus Glas und aus Quarzglas kein erhöhter Wärmeabfluß festgestellt worden. Bei den Messungen mit flüssigem Magnesium griffen die Magnesiumdämpfe das Supremaxglas, das sonst bis 720°C verwendet wird, stark an. Wir mußten daher das Schutzrohr aus dünnwandigen Präzisionsstahlrohren fertigen mit einer Wandstärke von 0,5mm. Aber auch diese Ausführung zeigte keine viel größere Wärmeableitung. Die Temperaturerhöhung des Kalorimeters bei einer Wärmezufuhr war in derselben Größenordnung als bei Glasrohren, die ja sehr schlechte Wärmeleiter sind (siehe auch Abschn. III.4.). Dies zeigt, daß der vertikale Temperaturgradient in der Umgebung von Kalorimeter und Thermostat hauptsächlich durch Wärmestrahlung bestimmt ist.

Die gesamte Anordnung zeigt Abb.1. Von den beiden Metallen, die bei der Reaktion vereinigt werden sollen, befindet sich das eine im unteren Teil des Bechers, während das andere in einem Glasschüsselchen untergebracht wird, das mit seinem überstehenden Rand im Becher aufgehängt wird. Zum Einleiten der Reaktion wird mit dem Rührstab, der unten eine Spitze hat, der dünnwandige Boden des Glasschüsselchens durchstoßen. Die Strahlungsbleche sind mit Abstandsröhrchen lose auf dem Rührstab aufgereiht, so daß dieser frei bewegt werden kann.

In Abb.2 sind drei verschiedene Bechersysteme gezeichnet:

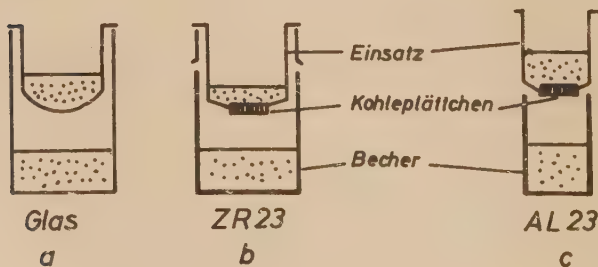


Abb.2a) zeigt die Einrichtungen bei nicht aggressiven Metallen; bis 715°C bestehen Rührer, Schutzrohr und Bechersystem aus Supremaxglas, bei höheren Temperaturen aus Quarzglas ("Thermosil"). Bei den Magnesiumsystemen werden dagegen Becher aus Zirkonerde verwendet, wie sie Abb.2b zeigt. Die Einsätze sind aus Eisen gedreht, der Boden wird mit einem Kohleplättchen verschlossen. Das Schutzrohr ist dann ebenfalls aus Eisen und der Rührer wird durch einen Degussitstab ersetzt. Abb.2c zeigt die gelegentlich verwendeten kleineren Becher aus Sintertonerde (Degussit Al23), auf die der Eiseneinsatz aufgesetzt wird. Diese Kombination wird aber nur in Verbindung mit Quarzrohren gebraucht, weil diese einen etwas kleineren Durchmesser haben.

3. Argonreinigungsanlage

Um die flüssigen Metalle vor jeder Berührung mit Luft zu schützen und gleichzeitig ein unnötiges Verdampfen zu verhindern, steht das Oxydationsschutzrohr während des ganzen Meßvorgangs unter einem leichten Überdruck von reinem Argon. Das Argon aus der Stahlflasche enthält noch zuviel Sauerstoff und Stickstoff, so daß es für Aluminium und vor allem für Magnesium unbrauchbar ist. Da ein arbeiten mit Wasserstoff wegen der Gefährlichkeit und der Löslichkeit in Metallen nicht in Betracht kam, wurde folgende Reinigungsanlage für das Argon entwickelt:

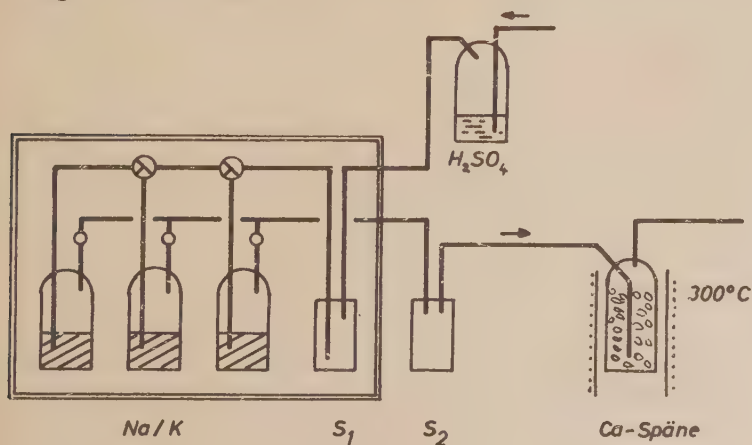


Abb.3

Das ungereinigte Argon kommt von einem Vorratsbehälter und wird durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, um es von Wasser und Wasserdampf zu befreien. Dann gelangt es über eine Rückfluß-Sicherheitsflasche S_1 in die Behälter mit Natrium- Kalium-Eutektikum, das ab 15°C flüssig ist. Das Argon perlt langsam durch die Flüssigkeit und wird dabei hauptsächlich von Sauerstoff und H_2O gereinigt. Es sind drei Flaschen parallel geschaltet, von denen zwei ständig in Betrieb sind, eine kann dann jederzeit gereinigt und erneuert werden. Nach dem Passieren einer Sicherheitsflasche S_2 , die verhindert, daß mitgerissenes Eutektikum in die Leitungen gelangt, wird das vorgereinigte Argon durch ein Gemisch von Calcium-Spänen und Magnesiumpulver geleitet, das mit etwas Natrium aktiviert ist. Dieser Behälter steht in einem elektrischen Ofen, der bei 300°C gehalten wird. Hier wird das Argon hauptsächlich von Stickstoffresten befreit, die das Na/K-Eutektikum nicht bindet, die aber mit Magnesium reagieren würden. Das so gereinigte Argon gelangt dann über eine Verteilungsanlage mit Manometer in die Oxydationsschutzrohre. Es ist dabei eine Anordnung gewählt worden, mit der zwei verschiedene Proben getrennt voneinander ausgepumpt und mit Argon beschickt werden können. Dadurch kann während einer Messung bereits die nächste Probe vorbereitet werden.

Die Brauchbarkeit des Argons wurde durch Vorversuche geprüft. Eine massenspektrographische Analyse des mit Natrium-Kalium gereinigten Argons ergab als Verhältnis der Partialdrucke von Stickstoff zu Argon den Wert 0,003.

Die beschriebene Argonreinigung wird bei den Aluminiumsystemen etwas variiert: Vor der Schwefelsäureflasche durchströmt das Argon ein Gefäß mit einem Kupferkatalysator bei ca 100°C , dafür fällt der Ofen mit den Ca-Spänen weg.

4. Die Temperaturablesung

Die Temperaturen werden als Thermospannungen in μ -Volt gemessen. Die Thermoelemente sind mit einem Spiegelgalvanometer und einem

Stöpselwiderstand verbunden. Die Thermospannung als Soll-Temperatur des Ofens bzw. des Thermostaten wird kompensiert, die Abweichungen davon werden von den Photozellenreglern proportional ausgeregelt und können außerdem auf einer Skala beobachtet werden. Die Thermospannung des Differentialthermoelementes zwischen Kalorimeter und Thermostat wird an einem thermokraftfreien Kompensator (Diesselhorst) soweit kompensiert, daß die Restspannung über ein Spiegelgalvanometer an einer geeichten Skala abgelesen werden kann. Während der Messung erfolgt eine Ablesung alle 50 Sekunden. Die zur Kompensation erforderliche konstante Spannung liefern Ni-Cd-Akkumulatoren, die in einer thermostatisierten Kiste untergebracht sind. Die Einstellung erfolgt ein- oder zweimal am Tag mit Hilfe eines Normalelementes, der Spannungsabfall im Laufe eines Tages ist so gering, daß er nicht in die Messung eingeht. Die Kaltstellen aller Thermoelemente sind in ein Eis-Wasser-Gemisch getaucht, das dauernd gerührt wird und praktisch keinen Temperaturgang aufweist.

5. Die Eichung

Der Faktor, der angibt, welche Wärmemenge einer bestimmten Temperaturerhöhung des Kalorimeters entspricht, ist der Wasserwert des Kalorimeters. Zu seiner Bestimmung ist es nötig, bei der Eichmessung eine bekannte Wärmemenge auf möglichst dieselbe Art im Kalorimeter entstehen zu lassen, als dies bei der Vereinigung der beiden Mischungspartner der Fall ist. Wir führen diese Wärmemenge elektrisch zu, indem wir eine Heizwendel, durch ein Rohr geschützt, in das flüssige Metall im Becher eintauchen. Die Heizwendel befindet sich im Allgemeinen in einem spiralförmig gebogenen Glasrohr, damit möglichst viele Windungen untergebracht werden können. Bei den Magnesiumsystemen haben wir eine zweite Möglichkeit entwickelt, bei der lediglich ein geschlossenes Rohr nötig ist (Abb.4). Um einen genügend großen elektrischen Widerstand zu erhalten, haben wir zwei Heizwendel von verschiedenem Durchmesser ineinander gesteckt und durch ein dünnes Keramikröhrchen voneinander isoliert. Die Zuführungsdrähte sind dann an den Verschweiß-

stellen mit den Wendeln gut voneinander getrennt, wie es aus der Abb.4 zu sehen ist. Diese Eichheizung ist einfacher herzustellen als die spiralförmige, bei der das Einbringen der Heizwendel in die Spirale große Schwierigkeiten bereitet; allerdings ist die örtliche Überhitzung noch größer als bei der Spiralheizung. In diesem Punkt liegt der gewichtigste Unterschied in der Wärmeentwicklung zwischen Eichung und eigentlicher Messung. Bei der Messung erwärmt sich die Probe überall etwa gleichzeitig, örtliche Überhitzungen bei der Eichung können dagegen

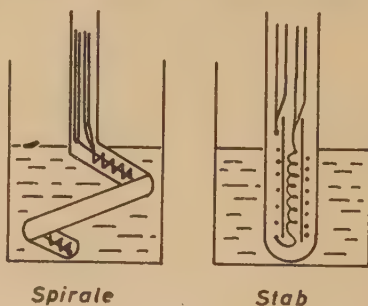


Abb.4 Eichheizungen

dazu führen, daß ein Teil der entwickelten Wärme aus dem Kalorimeterinnenraum entweicht, indem er nach oben abgeleitet wird, ohne die Kalorimetertemperatur zu erhöhen. Nur wenn der Wasserwert bei einer bestimmten Arbeitstemperatur unabhängig ist von der Heizleistung, kann man sicher sein, daß die gesamte entwickelte Wärmemenge zum Kalorimeter abfließt. Bei der Stabheizung gibt es daher vielleicht eine obere Grenze für die Heizleistung, bei deren Überschreitung der Wasserwert zunimmt. Bei Heizleistungen zwischen 1 und 7 Watt haben wir die Konstanz des Wasserwertes nachgeprüft. Auf jeden Fall ist es wichtig, daß die Heizwendel nicht über den Flüssigkeitsspiegel im Becher hinausragt, denn der Wärmeabfluß von der Außenwand des Schutzröhrchens zum Kalorimeter ist natürlich durch die metallische Probe besser als über den leeren Becher hinweg.

Die übrigen Bedingungen sind bei der Eichung und den Messungen dieselben. Die Masse der Glasspirale ist auf weniger als 1 Grm. gleich der Masse von Rührer und Glaseinsatz. Ein Massenunterschied von 1g würde einen Fehler von 0,4% mit sich bringen. Bei der Stabheizung wird Ähnlichkeit mit dem Rührstab angestrebt.

Da beide ungefähr dasselbe Gewicht haben, ist hier der Eiseneinsatz auch bei der Eichung vorhanden. Die durch die Zuführungsdrähte (4 mal 0,3mm) abgeleitete Wärme wird durch ihre eigene Erwärmung kompensiert. Eine genaue Fehlerrechnung findet sich bei (-7-).

II. Meßmethode und Auswertung

1. Der Vorgang der Wärmeentwicklung

Bei der Reaktion bzw. Eichung wird innerhalb der Probe in einer bestimmten Zeit eine bestimmte Wärmemenge frei. Diese Wärme fließt mit einer gewissen Trägheit (Übergang Metall-Becher, Becher-Schutzrohr, Schutzrohr-Kalorimeter) zum Kalorimeter ab. Dort registriert das Differentialthermoelement die Temperaturerhöhung gegenüber dem Thermostat, dessen Temperatur stets gleich bleibt. Vom Kalorimeter zum Thermostaten geht außerdem solange Wärme über, als noch eine Temperaturdifferenz zwischen beiden vorhanden ist. Die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt die in Abb.5 wiedergegebene Kurve, die bei jeder Mischungsreaktion aufgenommen wird.

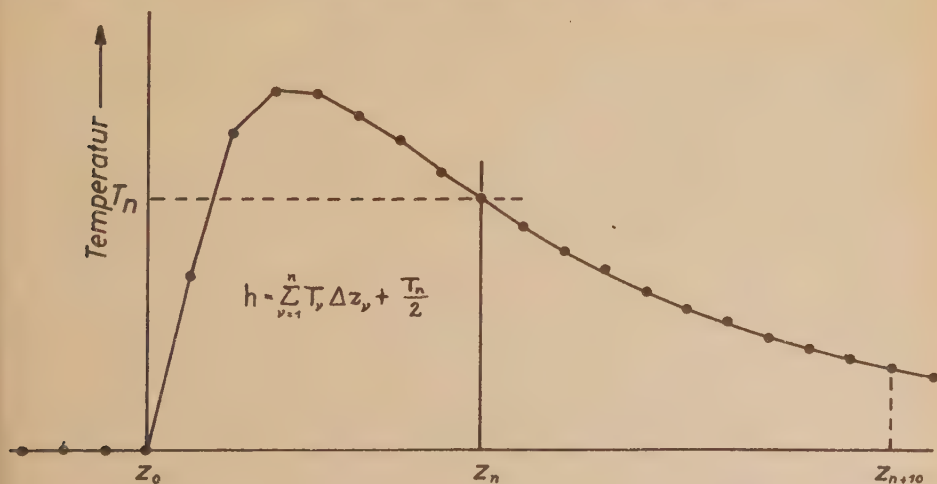


Abb. 5

Man kann den Vorgang in drei Teile einteilen:

1. Vorperiode: Zwischen Thermostat und Kalorimeter findet kein Wärmeübergang statt, es herrscht Temperaturgleichgewicht.
2. Hauptperiode: Dem Kalorimeter fließt von der Probe ständig Wärme zu; das Kalorimeter ändert seine Temperatur und gibt ständig Wärme an den Thermostaten ab.
3. Nachperiode: Dem Kalorimeter fließt keine Wärme mehr zu, seine Temperaturänderung ist daher nur durch die Wärmeabgabe an den Thermostaten bestimmt.

Für die Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve auf Wärmemengen gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Betrachtungsmöglichkeiten. Wartet man bis der gesamte Vorgang beendet ist und das Kalorimeter wieder die Anfangstemperatur erreicht hat, so ist die Fläche, die von der Temperatur-Zeit-Kurve eingeschlossen wird, ein Maß für die gesamte vom Kalorimeter zum Thermostaten übergegangene Wärmemenge. Der Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern ist ja proportional ihrer Temperaturdifferenz:

$$\frac{dQ}{dz} = K (T_k - T_0) = K T(z) \quad (1)$$

Da in diesem Falle die stets gleichbleibende Grundtemperatur des Kalorimeters wesentlich ist, nennt man dieses "quasi-isotherm". Nimmt man dagegen die Temperaturerhöhung T_n des Kalorimeters direkt als Maß für die in ihm entwickelte Wärmemenge, so betrachtet man dies als ein Erwärmungskalorimeter, und es gilt: $Q = W T_n$ (2)

Dabei muß aber die Wärme in kurzer Zeit entstehen, denn von Beginn der Reaktion bis zur Einstellung von T_n findet ein nie ganz zu unterbindender Wärmeübergang zum Thermostaten statt, der durch eine Korrektur berücksichtigt werden muß.

Betrachten wir unser Hochtemperaturkalorimeter als Erwärmungskalorimeter, so ist der Wärmeaustauschanteil fast ebenso groß als der Anteil des Temperatursprungs $W \cdot T_n$. Eine Aufklärung der Wärmevorgänge ist in genügend genauer Näherung mit der Kalorimetergleichung möglich. (Es handelt sich um die sog. erste Näherung):

$$dQ = L dz = K (T_k - T_o) dz + W dT_k \quad (3)$$

dQ ist die von der Leistung L in der Zeit dz erzeugte Wärmemenge. $(T_k - T_o)$ ist die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat, für die wir $T(z)$ schreiben. Unsere Gleichung lautet dann:

$$L dz = K T(z) dz + W dT \quad (3)$$

Der erste Term gibt den Wärmeaustausch an und entspricht Gl. (1), der zweite Term ist ein Maß für die dem Kalorimeter zugeführte Wärme. Dementsprechend heißt K die Wärmeaustauschkonstante, und W der Wasserwert. Die Leistung L ist bei der Mischungsreaktion eine unbekannte Funktion der Zeit, bei der Eichung dagegen ist sie konstant und wird genau bestimmt. Bei einem idealen Erwärmungskalorimeter wäre $K = 0$, dann entspräche Gleichung (3) der Beziehung (2). Ein solches adiabatisches Kalorimeter läßt sich aber nur annähernd verwirklichen, wenn man erreicht, daß $T_k = T_o$ wird, z.B. durch Nachregeln des Thermostaten.

Bei sehr kleiner Wärmeaustauschkonstante ist die quasi-isotherme Methode natürlich nicht anwendbar. Läuft dagegen der gesamte Wärmevergange in nicht zu langer Zeit ab und ist ein Ansetzen der Nachperiode unmöglich, so muß die Gesamtfläche ausgewertet werden. Die Kalorimetergleichung wird dann integriert zwischen Null und unendlich. Der zweite Term $W dT = W T'(z) dz$ verschwindet und das Integral des ersten bedeutet die gesamte Fläche F :

$$Q = K.F \quad (4)$$

Integrieren wir dagegen nur bis zum Zeitpunkt des Beginns der Nachperiode, z_n , so ist für das erste Integral die Fläche der Hauptperiode einzusetzen, das zweite ergibt dagegen $T(z_n)$, was gleich T_n ist, und wir erhalten:

$$Q = K F_h + W T_n \quad (5)$$

Integrieren wir nun weiterhin von z_n bis unendlich, so liefert der Ausdruck $L dz$ nichts mehr, denn wir befinden uns ja in der Nachperiode. Wir erhalten daher eine Beziehung zwischen W und K :

$$K T dz = W dT \quad ; \quad \frac{K}{W} dz = \frac{dT}{T} \quad ; \quad (6)$$

Die Integration liefert eine Exponentialfunktion für die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Die Größe $\frac{W}{K}$ ist die Zeitkonstante des Temperaturabfalls, die mit z_k bezeichnet wird. Die aus

der Differenz von zwei Ableseintervallen ermittelte Abkühlungskonstante k ergibt sich dann zu:

$$k = \frac{K}{W} \cdot Z_p = \frac{Z_p}{Z_k}$$

(Z_p ist der Ableseintervall von 50 sec.).

Ob wir nach Gleichung (4) oder (5) auswerten ist in unserem Falle gleichgültig, denn durch den exponentiellen Abfall in der Nachperiode sind beide Gleichungen identisch.

Die Fläche der Hauptperiode wird durch Summation der äquidistanten Ablesungen erhalten (siehe -5,9-). Die Größen K und W sind Apparaturkonstanten. Es ist daher möglich, sie durch Mittelung über viele Einzelmessungen zu bestimmen, was für die Abkühlungskonstante k sehr wichtig ist, da größere Abweichungen vom Mittelwert bei einer bestimmten Messung auf Störungen bei der Reaktion schließen lassen und sogar quantitative Aussagen darüber gemacht werden können. Zur Apparatur zählen in diesem Sinne natürlich auch die verwendeten Becher und Oxydationsschutzrohre, die bei einer Meßreihe untereinander möglichst ähnlich sein sollen. Für die Wasserwerte bedeutet die Konstanz, daß die Eichmessungen nicht genau den Mischungsreaktionen angepaßt werden müssen. Es werden vielmehr vor- und nach jeder größeren Meßreihe Eichmessungen mit verschiedenen Heizleistungen L vorgenommen, und die Werte gemittelt. Bei falschen Abstrahlungsbedingungen, wegen örtlicher Überhitzung müßten die Wasserwerte leistungsabhängig sein. Der mittlere Fehler der Wasserwerte schwankt zwischen 0,6 und 1,5%.

Im Folgenden ist eine Eichmessung in ihrem ganzen Verlauf wiedergegeben. Sie war zugleich ein Testversuch für die Brauchbarkeit des Eisen-Schutzrohres. Eine Mischungsreaktion haben wir dagegen in Abb.5 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1 : EICHMESSUNG

Oxydationsschutzrohr aus Eisen
Spiral-Eichheizung
Glasbecher mit 0,3 g-Atom Zinn

	23,0				
	23,0				$z = 112,23 \text{ sec}$
	23,0				$L = 4,929 \text{ Watt}$
0	23,0				$L \cdot z = 553,1 \text{ Joule}$

1	29,3				
2	54,4				
3	85,0				Hauptperiode +723,2
4	98,1				Korrektur $T_n/2 + 26,1$
5	100,0				Nullpunkt -207,0
6	97,2				
7	92,1				
8	86,5				Gesamt +542,3 μV
9	80,6				

10	75,2	52,2	6.258	0,107	
11	69,9	46,9	151	0,110	
12	65,0	42,0	040	0,103	
13	60,9	37,9	5.937	0,109	
14	57,0	34,0	829	0,105	
15	53,6	30,6	724	0,111	
16	50,4	27,4	613	0,103	
17	47,5	24,5	501	0,108	
18	45,1	22,1	398		
19	42,8	19,8	288		
20	40,8	17,8	182		
					$k_{\text{mittel}} = 0,1076$
21	39,0				
22	37,3				
23	35,8				
	..				
	..				
A	B	C	D	E	

Spalte A : Nummer der Ablesung

B : Temperatur in μV

c : Temperatur, bezogen auf $T_0 = 23,0$

D : Natürliche Logarithmen von 10.C

E : Differenzen der Logarithmen

(k-Werte)

2. Die Auswertung der Meßreihen

Zur Messung werden meist 0,2 oder 0,3 g-Atom Legierung verwendet. Die erhaltenen Mischungswärmen werden dann auf 1 g-Atom umgerechnet und durch Division mit $x(1-x)$ der jeweilige ξ -Wert berechnet. Die Meßpunkte sind dann in ein H^M/x - bzw. ξ/x -Diagramm eingezeichnet, und es besteht die Forderung, einen Kurvenzug zu finden, der die Meßpunkte möglichst gut annähert, ohne auf jede Streuung der Punkte einzugehen.

Es ist zweckmäßig, die Meßpunkte so auszuwerten, daß sich die Ergebnisse in der Form geschlossener mathematischer Ausdrücke darstellen lassen, so daß also die Mischungswärme in Abhängigkeit von der Konzentration x durch eine Funktion $f(x)$ wiedergegeben wird. Da die Mischungswärme im allgemeinen einen weniger einfachen Verlauf zeigt als die ξ -Kurve, wurden außer in zwei Fällen immer die ξ -Werte ausgeglichen. Es kommen zwei verschiedene Ausgleichsverfahren in Betracht, die hier beschrieben werden sollen.

a) Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Grundsätzlich lassen sich die Konstanten jeder beliebigen Gleichung mit dieser Methode bestimmen. In der praktischen Anwendung kommen jedoch nur Polynome nicht zu hohen Grades in Frage. Man geht nun folgendermaßen vor:

Auf Grund der Lage der ξ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration wird eine bestimmte Funktion festgesetzt, von der man vermutet, daß sie für die Punkte eine genügend gute Näherung liefert. (Polynom 1., 2. oder 3. Grades):

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots$$

Die Konstanten bestimmt man dann nach der Gaußschen Methode so, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen der Ordinaten der Punkte von der Näherungsfunktion ein Minimum wird.

Es seien y_n die Meßpunkte an den Stellen x_n , $f(x)$ sei die gesuchte Funktion.

Mit $d_n = y_n - f(x_n)$ wird gefordert:

$$\sum_{n=1}^N d_n^2 = \text{Minimum}$$

oder
$$\frac{\partial}{\partial a_i} \sum (d_n^2) = 0 \quad i = 1, 2, \dots \quad (a)$$

Man erhält hieraus so viele Gleichungen wie Konstanten in $f(x)$ enthalten sind. Bei einer Funktion dritten Grades bedeutet dies:

1) $a_3((x^3)) + a_2((x^2)) + a_1((x)) + a_0 \cdot N - ((y)) = 0$

2) $a_3((x^4)) + a_2((x^3)) + a_1((x^2)) + a_0((x)) - ((yx)) = 0$

3) $a_3((x^5)) + a_2((x^4)) + a_1((x^3)) + a_0((x^2)) - ((yx^2)) = 0$

4) $a_3((x^6)) + a_2((x^5)) + a_1((x^4)) + a_0((x^3)) - ((yx^3)) = 0$

wobei $((x)) = \sum_{n=1}^N x_n$

Man muß also von sämtlichen Meßpunkten die Potenzen x bis x^6 und die Produkte y bis yx^3 bilden. Da man durchschnittlich 20 Meßpunkte hat, erhält man 10 Summen von jeweils 20 Gliedern. Kontrollmöglichkeiten hat man bei der Potenzierung nur insofern, als man höhere Potenzen aus verschiedenen niedrigeren berechnen kann, z.B. $x^4 = x^2 \cdot x^2 = x^3 \cdot x$. Es empfiehlt sich jedenfalls, die Meßpunkte nach steigenden x anzuordnen, da dann grobe Fehler sofort ins Auge stechen. Bei der Summation hat man keine Kontrolle. Die Berechnung der Konstanten aus den Gleichungen 1 bis 4 führt man am besten nach der Substitutionsmethode von Gauß (Algorithmus) durch. Der Zeitaufwand ist hier weniger groß, auch hat man jederzeit Kontrollmöglichkeiten.

Der große Nachteil dieser Ausgleichsmethode liegt darin, daß sich erst nach vollkommenem Abschluß der Berechnungen herausstellt, ob die angesetzte Funktion geeignet war. Auch ein Fehler an irgend einer Stelle verändert die gesamte weitere Rechnung, so daß jedes Mal ganz von vorne begonnen werden muß. In der folgenden Übersicht ist der Rechenaufwand bei 20 Punkten bei verschiedenen Polynomen zusammengestellt:

	Gerade	Funktion 2.Grades	Funktion 3.Grades
multiplikationen	40	100	160
Summationsreihen	4	7	10
Zahl der Gleichungen	2	3	4

b) Die Anwendung von Kugelfunktionen

Im vorigen Absatz wurden Poynome n-ten Grades als Näherungsfunktionen verwendet. Man kann an ihrer Stelle auch ebene Kugelfunktionen benützen, wenn nicht zu wenig Meßpunkte im Definitionsbereich vorliegen. Die Kugelfunktionen sind im Intervall von -1 bis +1 orthogonale Polynome in x. Man kann jede beliebige Funktion durch eine Summe von Kugelfunktionen beliebig genau darstellen.

$$f(x) = a_0 P_0(x) + a_1 P_1(x) + a_2 P_2(x) + \dots$$

Die Koeffizienten a_n bestimmt man mit der Methode der kleinsten Quadrate ebenso wie im vorigen Absatz. Die Normierungsbedingung

$$\int_{-1}^{+1} P_k(t) P_l(t) dt = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq l \\ b_k & \text{für } k = l \end{cases} \quad (b)$$

sorgt aber jetzt dafür, daß die einzelnen a_n unabhängig von einander sind. Es kann also jederzeit ein neues Glied $a_{n+1} P_{n+1}$ an die Näherungsfunktion angefügt werden, ohne daß dies die übrigen Glieder verändert.

Es sei die Funktion $Y(x)$ auf irgend eine Weise vorgeben (in unserem Falle durch diskrete Werte). Diese Funktion soll nun durch Kugelfunktionen im Intervall -1 bis +1 angenähert werden:

$$f(x) = a_0 P_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 + \dots + a_n P_n ;$$

Aus der Forderung, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen $Y(x)$ und $f(x)$ ein Minimum sein soll, ergeben sich wieder die n Bestimmungsgleichungen für die a_n :

$$\int (Y(t) - f(t))^2 dt = \text{Minimum} \quad (c), \text{ siehe (a)}$$

$$1) \int P_0 f(t) dt - a_0 \int P_0^2 dt - a_1 0 - a_2 0 - \dots - a_n 0 = 0$$

$$2) \int P_1 f(t) dt - a_0 0 - a_1 \int P_1^2 dt - a_2 0 - \dots - a_n 0 = 0$$

$$\dots \dots \dots - a_n 0 \dots \dots$$

$$n) \int P_n f(t) dt - a_0 0 - a_1 0 - a_2 0 - \dots - a_n \int P_n^2 dt = 0$$

Da jede Gleichung nur aus zwei Gliedern besteht, erhält man sofort die Koeffizienten a_k :

$$a_k = \int P_k(t)f(t)dt \cdot \left(\int P_k^2 dt \right)^{-1} = \frac{1}{b_k} \int P_k(t)f(t)dt ; \quad (d)$$

Für die Vorzahlen b_k gilt aber: $b_k = \frac{1}{2k+1}$

Wenn für die anzunähernde Funktion nur diskrete Werte vorliegen, muß man vom Integral zur Summe übergehen. Dies ist natürlich nur möglich, wenn die Werte ungefähr gleichmäßig über das ganze Gebiet verteilt sind. Durch die Anzahl der Punkte ist dann auch die Möglichkeit der Näherung beschränkt. Es gilt in unserem Falle

$$\text{für } a_k: \quad a_k = \frac{1}{b_k} \sum_{v=0}^{N+1} P_k(\bar{x}_v) \cdot y_v \cdot \Delta \bar{x}_v ; \quad (e)$$

Bei der Berechnung der ξ -Kurven geht man wie folgt vor: Da der Konzentrationsintervall von 0 bis 1 läuft, die Kugelfunktionen aber zwischen -1 und +1 normiert sind, müssen die x-Werte erst umgerechnet werden: $\bar{x} = 2x - 1$. Man legt sich nun eine übersichtliche Tabelle an. In der ersten Spalte schreibt man die Funktionswerte Y_n (also die ξ -Werte oder die Mischungswärmen) an, in der zweiten Spalte die zugehörigen Werte $\bar{x}_n$. Dabei ist zu beachten daß auch für die Randwerte $\bar{x}_0 = -1$ und $\bar{x}_{N+1} = +1$ Funktionswerte angegeben werden müssen! In der dritten Spalte bildet man die Differenzen $\bar{x}_{n+1} - \bar{x}_n$ und teilt dann jedem Y_n -Wert ein Δx_n zu. Diese Arbeit geht sehr schnell, erst dann wird die Rechenmaschine benötigt: Man multipliziert jetzt $Y_n \cdot \Delta \bar{x}_n$. Diese Zahl stellt man darauf in die Rechenmaschine ein und multipliziert sie nacheinander mit den jeweiligen Werten $P_0(x_n)$, $P_1(x_n)$, usw., die man direkt aus Tabellen der Kugelfunktionen entnehmen kann. Am Schluß werden dann die die Werte der einzelnen Spalten für P_0, P_1, P_2 , usw. summiert. Diese Summen sind dann bereits die Werte für $a_k b_k$ nach Gleichung (e). Der Rechenaufwand bei 20 Punkten ist aus der Zusammenstellung ersichtlich:

	P_0	P_0, P_1	P_0, P_1, P_2	$P_0, \dots, P_3$	$P_0, \dots, P_4$
Multiplikationen	20	40	60	80	100
Summationsreihen	1	2	3	4	5

Der große Vorteil der Kugelfunktionen und natürlich auch alle anderen Orthogonalfunktionen ist die Unabhängigkeit der einzelnen Glieder der Reihe. Stellt sich heraus, daß die angesetzte Näherung noch nicht genügt, so braucht man lediglich ein Glied mit der nächsthöheren Kugelfunktion hinzuzufügen. Berücksichtigt man die Nebenrechnungen (Umrechnung von x in $\bar{x}$, Bestimmung der Δx), so ist der Zeitaufwand bei einer Funktion zweiten Grades etwa derselbe als bei der normalen Ausgleichsmethode a). Bei höheren Potenzen ist die Anwendung der Kugelfunktionen dann bereits vorteilhafter. Demgegenüber stehen aber auch einige Nachteile: Die Lage der Nullstellen der Kugelfunktionen P_n ist vorgeschrieben. Höhere Kugelfunktionen wechseln so häufig das Vorzeichen, daß bei der Zahl der vorhandenen Meßpunkte der Übergang vom Integral zur Summe in Gleichung (d) nicht mehr zulässig ist, da in einem Intervall zwischen zwei Nullstellen oft nur noch ein Meßpunkt liegt. Bei 20 Punkten hat eine Näherungsfunktion, die Glieder mit höheren Kugelfunktionen als P_5 enthält, keinen Zweck mehr. Dies wird auch aus Abb.6 deutlich, wo die Näherungsfunktionen mit P_0 bis P_5 eingezeichnet sind. Man sieht auch, daß die Randwerte schlecht wiedergegeben werden.

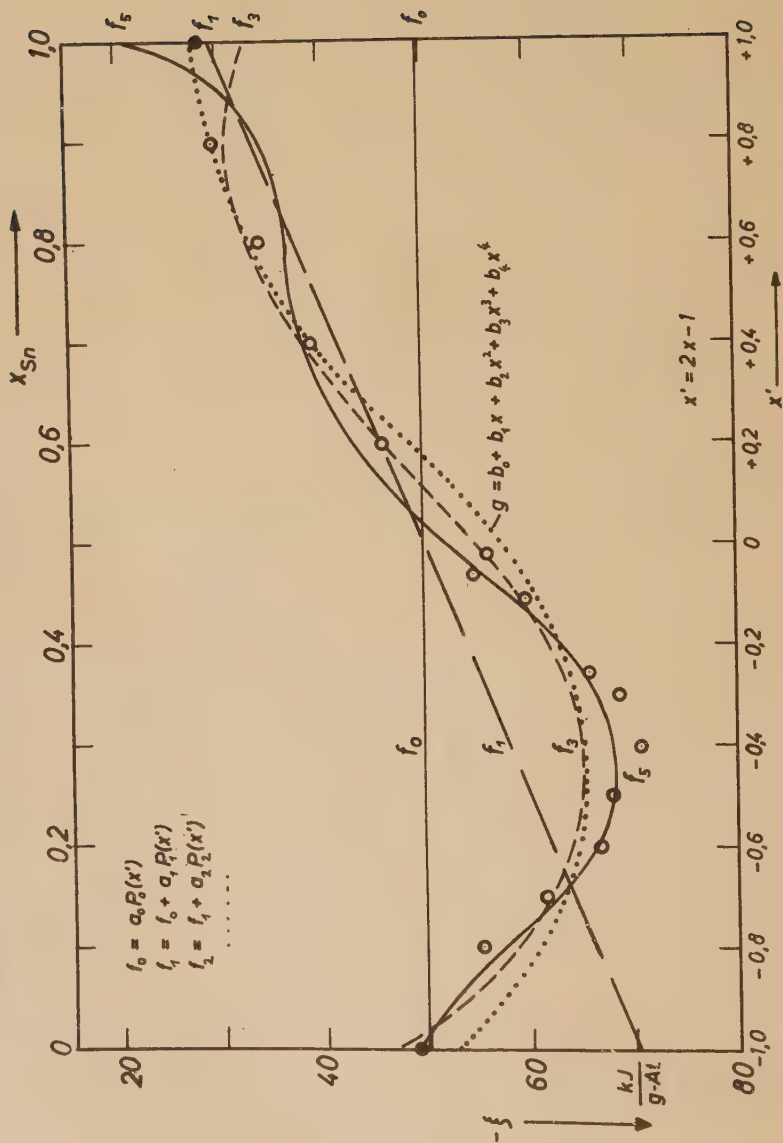
Man kann natürlich auch andere Orthogonalfunktionen als Näherungspolynome verwenden, doch bringen sie für unser Problem keine neuen Vorteile gegenüber den Kugelfunktionen. Lediglich die TSCHEBYSCHEWSchen Polynome sind möglicherweise ebenfalls geeignet.

c) Das Aufteilen in mehrere Teilfunktionen

Wenn es nicht gelingt, die Meßpunkte durch eine Funktion nach der ersten oder zweiten Methode einigermaßen gut wiederzugeben, muß man das Gebiet in mehrere Definitionsbereiche aufteilen. In jedem Bereich bestimmt man eine eigene Näherungsfunktion $f(x)$ nach den obigen Methoden. An den Verbindungsstellen der einzelnen Teilbereiche fordert man stetigen Übergang, also $f_1(x_m) = f_2(x_m)$ und $f'_1(x_m) = f'_2(x_m)$. Bei diesen Bedingungen verläuft die ausgeglichene

Kurve, also H^M oder $\xi(x)$, stetig; die partiellen Mischungswärmen weisen aber an den Übergangsstellen Knickpunkte auf, die erst bei der weiteren Forderung $f_1''(x_m) = f_2''(x_m)$ verschwinden. Am besten wird man mit den vorgegebenen Bedingungen die Zahl der Konstanten der Näherungsfunktion verringern und dann die restlichen Konstanten durch Ausgleichsrechnung bestimmen.

Abb. 6 Ausgleichsrechnung mit Kugelfunktionen (Mg-Sn)



III. Die Meßergebnisse

1. Allgemeines zur Mischungswärme

Die integrale molare Mischungswärme, die wir mit H^M bezeichnen, ist die Differenz zwischen der Enthalpie von 1 Grammatom Legierung einer bestimmten Zusammensetzung und jener der reinen Komponenten im im Verhältnis dieser Zusammensetzung. Diese Differenzenthalpie ist also die Wärmemenge, die bei der Vereinigung beider flüssiger Partner frei oder verbraucht wird. Sie wird im Kalorimeter direkt gemessen. Es handelt sich dabei um eine sog. Zusatz- oder Exzeß-Größe, denn in idealen Mischphasen ist die Mischungswärme definitionsgemäß gleich Null. Bekanntlich werden ja alle Abweichungen der thermodynamischen Funktionen in Mischphasen gegenüber der idealen Mischphase als Zusatz- oder Exzeß-Funktionen gekennzeichnet. Die Freie Enthalpie und die Entropie der Mischung sind im idealen Falle nur statistisch bedingt und es gilt:

$$\text{ideal}_S^M = \frac{1}{T} \cdot \text{ideal}_G^M = R(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)); \quad (1)$$

(x ohne Index bedeutet immer den Molenbruch der zweiten Komponente, wobei Metall 2 immer im Periodensystem weiter unten oder weiter rechts steht, also: $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$)

Als erste Näherung gegenüber der nullten Näherung der idealen Mischphase wird häufig die sog. r e g u l ä r e Mischphase eingeführt (-10,11-). Diese ist durch die folgenden Bedingungen definiert:

$$S^M = \text{ideal}; \quad H^M = a x(1-x); \quad (2)$$

Dieses vor allem von GUGGENHEIM (-10-), propagierte Modell ist aber thermodynamisch nicht widerspruchsfrei und sollte daher nicht vorbehaltlos verwendet werden. Es hat sich tatsächlich erwiesen, daß unter den flüssigen metallischen Mischphasen nur sehr wenige das "reguläre" Verhalten zeigen.

Die Bedingung (2) wird als regulärer Ansatz nullter Näherung bezeichnet. Sie geht davon aus, daß die A-B-Bindungen zwischen den Partnern A und B in der Lösung rein statistisch verteilt sind. Sind diese A-B-Bindungen energetisch vor den A-A- und B-B-Bindungen

en bevorzugt, so ist H^M negativ. Positive Mischungswärme wird also immer auftreten, wenn eine Neigung zur Entmischung besteht. (Positives H^M bedeutet endotherme Reaktion).

Auch in dem Falle der realen Mischphase bleibt man bei der Darstellung der Mischungswärme nach Gleichung (2). Die Konstante a wird dann aber zu einer konzentrationsabhängigen Größe, die wir mit $\xi(x)$ bezeichnen:

$$H^M = x(1-x) \cdot \xi(x) ; \quad (3)$$

Diese ξ -Funktion ist zur Beschreibung der Systeme sehr gut geeignet, denn in ihr kommt der parabelförmige Verlauf von $H^M(x)$ nicht mehr vor, der schon bei rein statistischer Verteilung der Bindungen auftritt und das Erkennen charakteristischer Eigenschaften erschwert. Um von jeder Modellvorstellung frei zu bleiben, erklärt man die ξ -Funktion als die Mischungswärme, die auf die Zahl der rein statistisch verteilten A-B-Bindungen bezogen ist. Die Darstellung der Mischungswärme in diesem ξ - x -Diagramm ist dann der Darstellung realer Gase in einem p - V -Diagramm ähnlich. Man erhält deutlich die Abweichungen vom idealen Verhalten.

Bei der Auswertung der Messungen wurde daher auch zu jedem Wert der Mischungswärme gleich der ξ -Wert durch Division mit $x(1-x)$ angegeben und meist für diese ξ -Werte eine Ausgleichsfunktion berechnet. Diese Funktionen der Konzentration x sind natürlich rein mathematisch bedingt und dürfen nicht mit einer Ableistung aus einer Modellvorstellung verwechselt werden. Die partiellen Mischungswärmen ergeben sich dann aus der integralen Mischungswärme oder aus der ξ -Funktion wie folgt:

$$\begin{aligned} H_1 &= H^M - x \frac{dH^M}{dx} = (\xi - (1-x) \frac{d\xi}{dx}) x^2 ; \\ H_2 &= H^M + (1-x) \frac{dH^M}{dx} = (\xi + x \frac{d\xi}{dx}) (1-x)^2 ; \end{aligned} \quad (4)$$

Die Randwerte der ξ -Funktion für $x=0$ und $x=1$ sind die sog. Ersten Lösungswärmen: $H_1 = \xi(1) ; H_2 = \xi(0) ;$
Eine graphische Darstellung der Gleichungen (4) findet sich bei WAGNER (-11-).

2. Die Mischungswärme der Aluminiumsysteme

a) Vorbemerkungen

Da bekannt ist, daß das flüssige Aluminium sich gegen Silizium und Quarz nicht mehr neutral verhält, mußten erst Vorversuche über das zu verwendende Tiegelmateriale gemacht werden. Dabei ergab sich, daß bis 715°C weiterhin die bewährten Einrichtungen aus Supremaxglas verwendet werden konnten. Eine Reaktion des Aluminiums mit dem Glas ließ sich in keinem Fall nachweisen. Da Supremax-Glas bei etwa 740° weich wird, hatte GEHNING, um von den erprobten Einrichtungen nicht abgehen zu müssen, alle Glasgeräte durch solche aus Quarzglas ersetzt. Es zeigte sich jedoch bei 800° , daß die Aluminiumlegierungen in 40% aller Fälle das Material angriffen. Wir mußten daher zu Tiegeln aus reiner Sintertonerde (Degussit Al 23) übergehen (Abb. 2c). Leider waren die Tiegel etwas zu klein, da wir uns auf die gängigen Größen beschränken mußten. Der kleinere Innendurchmesser machte auch die Entwicklung einer neuen, stabförmigen Eichheizung notwendig, die bereits auf Seite 18 beschrieben ist. Bei den Messungen bei 900°C stellten sich unerwartete Schwierigkeiten ein (siehe Abschnitt 2.h.), so daß die Aluminiumsysteme in diesem Temperaturbereich erst in einer späteren Arbeit erschöpfend behandelt werden können.

b) Das System Aluminium - Zink

Das Zustandsbild von Al-Zn weist keine Mischungslücke im flüssigen Zustand auf. Für die Messung wurde die Temperatur von 680°C gewählt, um einen zu großen Dampfdruck des Zinks zu vermeiden. Sämtliche Messungen wurden mit 0,3 g-Atom Legierung ausgeführt. Oxydationsschutzrohr, Rührer und Tiegel waren aus Supremaxglas. Als Metalle wurden verwendet Zink, chem. rein, in Stangen, von MERCK und Aluminium in Blöckchen von MERCK. Aluminiumblech bewährte sich nicht, da beim Einwiegen wegen der großen Oberfläche sehr viel Oxydverschmutzung in die Probe gelangte. Das Schutzgas Argon wurde mit Hilfe eines Kupferturmes und durch Natrium-Kalium

Eutektikum gereinigt. Wasserwerte wurden vor und nach der Meßreihe mit je einer Probe mittlerer Konzentration ausgeführt. Als Mittelwert von 9 Messungen ergab sich: $W = 4,62 \text{ Joule}/\mu \text{ Volt}$.

Um sicher zu sein, daß bei der Mischung keine Nebenreaktion des Aluminiums mit Sauerstoff eintritt, der im Zink enthalten sein kann, wurden an vier Proben intermediäre Messungen vorgenommen. Das heißt, zu schon gemessenen Legierungen wurde noch einmal Aluminium zugegeben, so daß eine aluminiumreiche Legierung entstand. Die gesamte Mischungswärme dieser Legierungen wurde mit dem Wert, den man durch direkte Messungen erhält, wieder verglichen. Bei der hohen negativen Oxydationswärme des Aluminiums würde bei eingetretener Nebenreaktion ein solcher Meßwert viel negativer sein, als die Reihe der übrigen Werte. Die intermediären Punkte fügen sich aber bei dieser Meßreihe gut in die Schar der übrigen Punkte ein.

In Tabelle 4 sind die Meßergebnisse wiedergegeben und zwar in den Einheiten Joule/g-Atom, ebenso die Fehler δH und $\delta \xi$. Die ξ -Werte wurden mit einer Funktion 2. Grades ausgeglichen. δH und $\delta \xi$ sind die Abweichungen der Messungen von diesen ausgeglichenen Werten. Tabelle 5 gibt die ausgeglichenen Werte für die ξ -Funktion, die integrale Mischungsenthalpie und für die beiden partiellen Mischungsenthalpien wieder. Den Tabellen 4 und 5 entsprechen die Abbildungen 7 und 8.

Die ausgeglichenen Funktionen lauten ($x = x_{Zn}$) :

$$\begin{aligned}\xi &= 10\,617 - 1\,868\,x + 2\,378\,x^2 \\ H^M &= 10\,617\,x - 12\,485\,x^2 + 4\,246\,x^3 - 2\,378\,x^4 \\ H_{Al} &= x^2 (12\,485 - 8\,492\,x + 7\,134\,x^2) \\ H_{Zn} &= (1 - x)^2 (10\,617 - 3\,736\,x + 7\,134\,x^2)\end{aligned}$$

Vergleich mit Literaturwerten:

Direkte kalorimetrische Messungen führte nur KAWAKAMI (-12-) bei 800°C durch. Er fand bei 50 Atom-% eine Mischungswärme von etwa 5 kJ/g-Atom , also doppelt soviel als wir. Bei allen Aluminiumsystemen, die KAWAKAMI gemessen hat, erhält er viel zu große Werte, so daß ein systematischer Fehler vorliegen muß. HILLIARD und Mitar-

beiter (-14-) führten EMK-Messungen durch. Sie fanden ebenso wie SCHNEIDER und STOLL (-13-) aus Dampfdruckmessungen eine äußerst geringe Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten, was auf nahezu ideales Verhalten der Mischungsentropie schließen läßt. In diesem Fall ist die Mischungsenthalpie ungefähr gleich der Freien Exzessenthalpie. KAWAKAMIS Werte stehen aber dazu in großem Widerspruch. Die aus der Arbeit von HILLIARD abgeleiteten Mischungswärmen sind um 30% zu niedrig, die von SCHNEIDER dagegen nur um 8%. Wir wollen daher dessen Freie Exzessenthalpien benutzen und zusammen mit unseren Werten der Mischungsenthalpien die Mischungsentropien berechnen, denn der kleine Unterschied zwischen Schneiders Werten und unseren eigenen wirkt sich bei der freien Enthalpie nicht mehr aus, so daß wir diese als richtig ansehen können (siehe Tabelle 5).

SCHILLING (-15-) hat den Randwert der ξ -Kurve für $x=1$, bzw. die erste Lösungswärme des Aluminiums in Zink, bei den Arbeiten an dem System Ag-Al zu 11,4 kJ/g-Atom berechnet. Dieser Wert stimmt mit unserem sehr gut überein. Da aber in die Berechnung die extrapolierte Schmelzwärme des Aluminiums eingeht, die nicht sehr genau ist, haben wir diesen Punkt nicht mit zur Ausgleichsrechnung herangezogen. Die Vorhersage über den Verlauf der ξ -Kurve hat sich bei -15- nicht als richtig erwiesen, da keine Analogie zu den Systemen des Zinks mit Ga, In und Tl gegeben ist. (Der Randwert ist in Abb.7 eingezeichnet).

GEBHARDT (-16-) hat die innere Reibung der Aluminiumlegierungen zwischen 62 und 100 Atom-% Zink gemessen. Er fand einen normalen Verlauf der Viskositätskurve.

Tabelle 4

MEßergebnisse im System Al-Zn (680°C)

	x	H ^M	f	ΔH	Δf
1	0,0721	702	10493	+ 5,1	+ 77
2	0,0898	859	10513	+ 8,9	+109
3	0,1500	1353	10608	+30,3	+238
4	0,1801	1561	10568	+31,3	+212
5	0,2043	1587	9764	-94,8	-583
6	0,2334	1816	10149	-33,6	-188
7	0,2701	2060	10450	+24,2	+123
8	0,3001	2169	10327	+ 1,0	+ 5
9	0,3999	2446	10190	-30,9	-129
10	0,4998	2565	10261	-19,5	- 78
11	0,5000	2475	9902	-109,5	-438
12	0,5783	2559	10490	+28,5	+117
13	0,6298	2464	10571	+39,7	+170
14	0,6300	2484	10654	+58,7	+252
15	0,7002	2175	10362	-18,7	- 89
16	0,7473	2033	10767	+52,1	+276
17	0,7516	1955	10772	+51,7	+277
18	0,8002	1684	10533	-16,0	- 10
19	0,8499	1376	10784	+24,0	+188
20	0,8702	1211	10725	+11,8	+105
21	0,8924	1016	10581	- 6,3	- 66
22	0,9246	769	11032	+24,0	+344
23	0,9274	726	10787	+ 7,7	+115

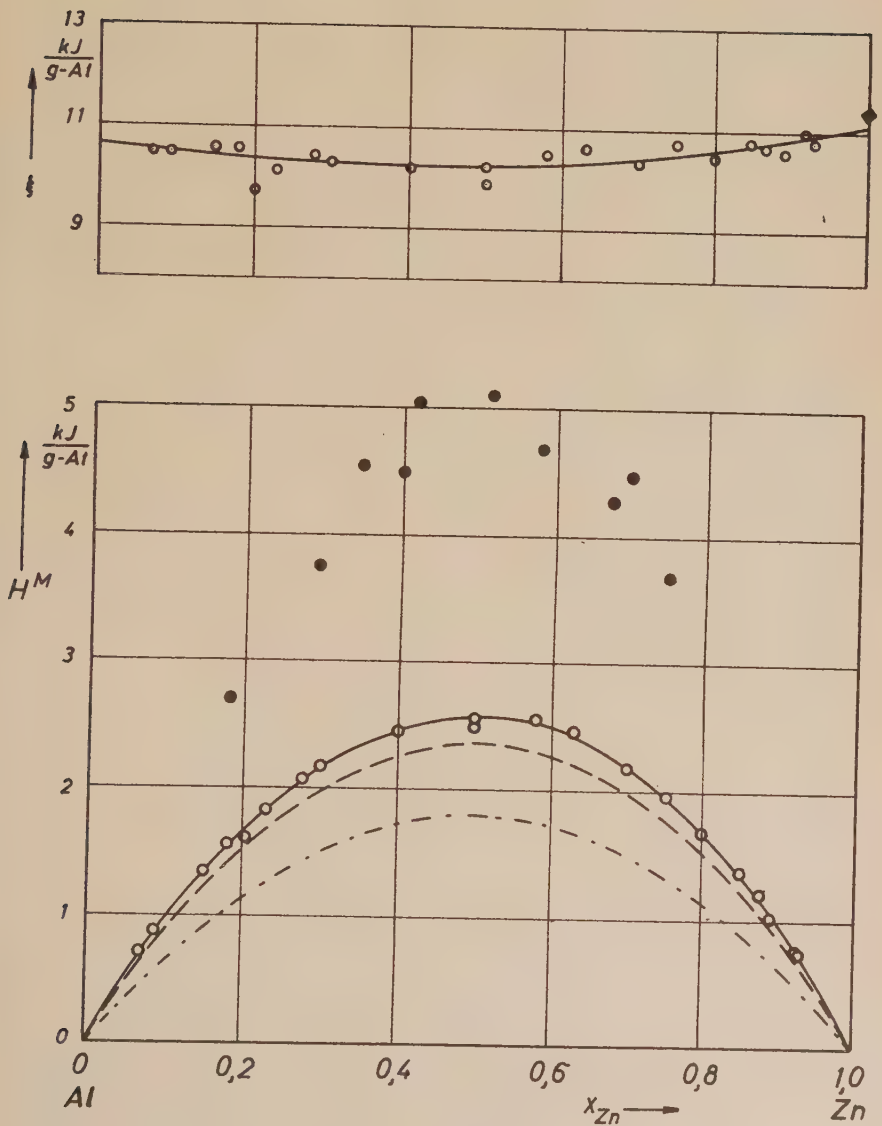
Tabelle 5

Äquidistante ausgeglichene Werte für Al-Zn

x	H ^M	f	H _{Zn}	H _{Al}	s ^{ex}	ideal s ^M
0,0	0	10617	10617	0	0,00	0,00
0,1	942	10464	8363	117	0,10	2,70
0,2	1654	10338	6500	443	0,15	4,24
0,3	2157	10271	4962	955	0,18	5,08
0,4	2460	10260	3695	1637	0,20	5,59
0,5	2569	10277	2633	2506	0,22	5,75
0,6	2484	10352	1750	3584	0,23	5,59
0,7	2199	10474	1028	4932	0,23	5,08
0,8	1703	10645	488	6565	0,20	4,24
0,9	978	10862	131	8604	0,14	2,70
1,0	0	11127	0	11127	0,00	0,00

Abb. 7

Al - Zn

Mischungswärme und ξ -Kurve

—○— eigene Messungen

● Kawakami

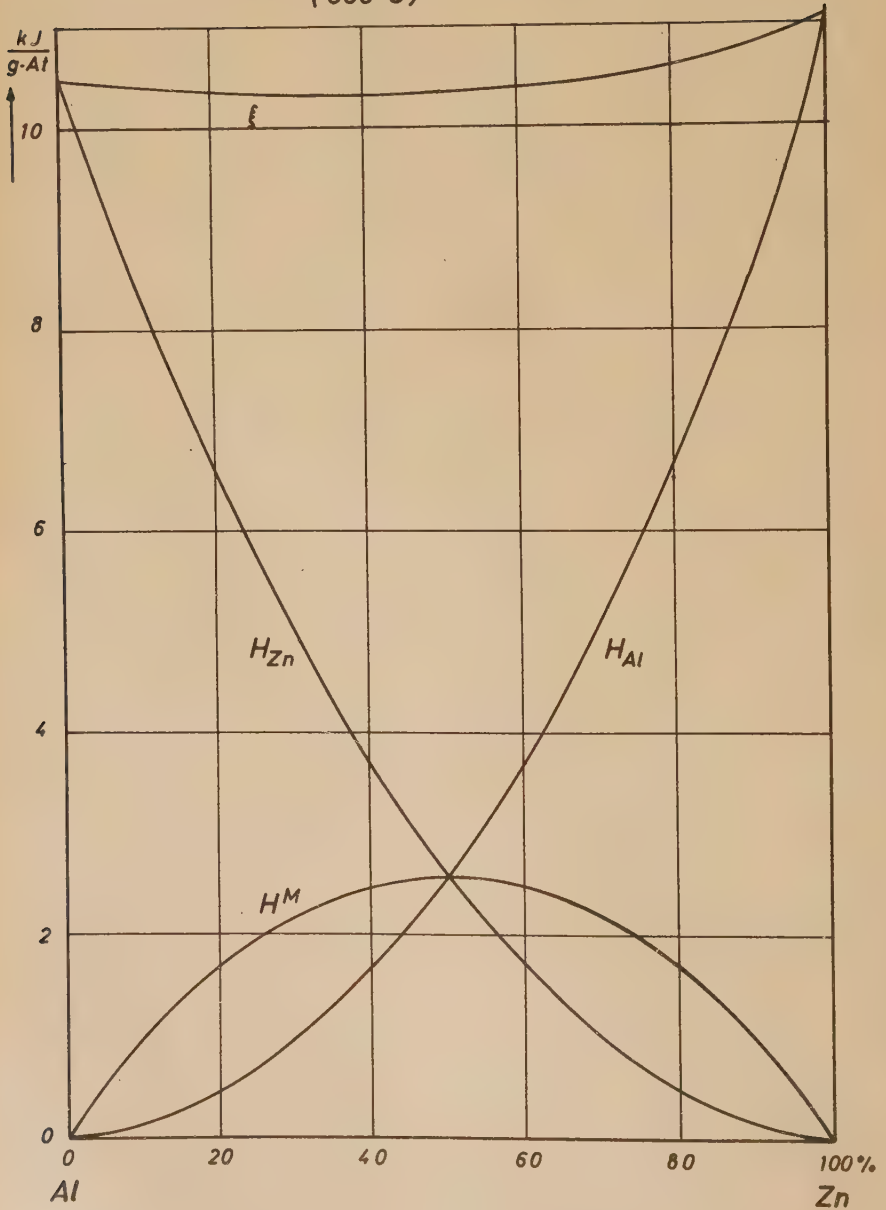
- · - · - Hilliard, A. u. C.

- - - - - Schneider u. St.

Abb. 8

Al - Zn

Partielle Mischungswärmen
(680°C)



c) Das System Aluminium - Cadmium

Das Zustandsbild von Al-Cd zeigt eine große Mischungslücke in flüssigem Zustand. Da Cadmium aber bei 765°C bereits siedet, mußten wir uns auf die Bestimmung der Randwerte der ξ -Kurve beschränken. Als Versuchstemperatur wählten wir 715°C . Wegen des hohen Dampfdruckes von Cadmium, befand sich dieses bei allen Messungen unten im Glasbecher, während das Aluminium immer oben im Einsatz untergebracht war. Der Einsatz wurde vor dem Einbau ins Kalorimeter mit Wasser-glas-Talkum-Kitt in den Becher eingekittet. Beim Auspumpen des Oxydationsschutzrohres konnte die Luft aus dem Becher noch entweichen, später beim Erhitzen wurde dann der Kitt fest und verhinderte ein Verdampfen des Cadmiums. Erst beim Durchstoßen des Einsatzes bei der Reaktion war wieder ein Verdampfen möglich. Der Partialdruck des Cadmiums in der Legierung ist jedoch geringer als der Dampfdruck des reinen Cadmiums. Außerdem macht sich der stetige Entzug von Verdampfungswärme in einer Nullpunktverschiebung und somit in einem veränderten k-Wert der Nachperiode bemerkbar. Im Besitz eines mittleren k-Wertes aus anderen Messungen kann man die Nullpunktverschiebung berechnen und eine ziemlich genaue Korrektur der Mischungswärmen angeben. Genaueres darüber ist in Arbeit -7- ausgeführt. Bei diesem System war es nötig, bei den sehr Cadmium-reichen Legierungen Nr. 7,8,9, (Tabelle 6) Korrekturen der gemessenen Wärme anzubringen.

Als Metalle wurden verwendet: Cadmium in Stangen, chem. rein, und Aluminium in Blöckchen, beide von MERCK. Die reagierende Menge war stets 0,3 g-Atom. Als mittlerer Wasserwert ergab sich:

$$W = 4,60 \text{ Joule}/\mu \text{ Volt.}$$

In Tabelle 6 (bzw. in Abb.9) sind die Meßergebnisse in den Einheiten Joule/g-Atom wiedergegeben. Als ξ -Funktion wurde eine Gerade angenommen, die durch die Schwerpunkte der jeweils 3 Meßpunkte an den beiden Rändern des Konzentrationsbereiches bestimmt ist. In dem Bereich der Mischungslücke ist dem hypothetischen Charakter der ξ - und H^M -Kurve durch unterbrochene Linien Rechnung getragen. Es wurde also zuerst die ξ -Funktion aufgestellt und aus ihr die Mischungsenthalpie berechnet durch Multiplikation mit $x(1-x)$.

In Tabelle 7 sind dann äquidistante Werte für den ganzen Konzentrationsbereich gegeben. Im Bereich der Mischungslücke liegen die gemessenen H^M -Werte auf einer Geraden. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit der $H^M(x)$ -Kurve des homogenen Gebietes gibt die Grenzen der Mischbarkeit an. Wir erhalten so als Phasengrenze des Zweiphasen-Gebietes:

$$x_1 = 0,038 \quad \text{und} \quad x_2 = 0,934$$

Die Näherungsfunktionen sind:

$$\begin{aligned} \xi &= 29\,137 - 4\,461\,x \\ H^M &= 29\,137\,x - 33\,598\,x^2 + 4\,461\,x^3 \end{aligned}$$

Mit der Geraden im heterogenen Gebiet: $H^{ML} = 1\,047 + 522\,x$

Literaturwerte für die Mischungslücke

Die Entmischungskurve in flüssigem Zustand ist noch nicht bestimmt worden. HANSEN und BLUMENTHAL(-17-) haben die Schmelzpunkterniedrigung des Aluminiums durch Cadmium untersucht. Nach ihren Ergebnissen (siehe -18-) schätzt man bei 715°C eine Ausdehnung der Mischungslücke von 2 bis 99 Atom-% Cd. Unsere Werte (3,8 und 93,4%) deuten aber auf eine etwas geringere Ausdehnung hin. Besonders die Löslichkeit von Aluminium in flüssigem Cadmium, die bei 650°C noch etwa 4 Atom-% Al betragen dürfte, müßte noch eingehend untersucht werden. Es liegen keine Messungen vor. Der kritische Punkt liegt, grob geschätzt, zwischen 1000° und 1200°C . Über die Mischungswärme ist noch keine Arbeit veröffentlicht worden.

Tabelle 6

Meßergebnisse im System Al-Cd (715°C)

x	H ^M	ξ	δH	δξ
0,0251	804	32869	+ 94	+3844
0,0310	885	29458	+ 14	+ 459
0,0312	746	24697	-130	-4301
0,1000	1097	-	- 2	
0,5001	1313	-	+ 5	
0,9083	1519	-	- 2	
0,9487	1153	23682	- 58	-1223
0,9498	1130	23710	- 58	-1190
0,9700	792	27223	+ 70	+2413

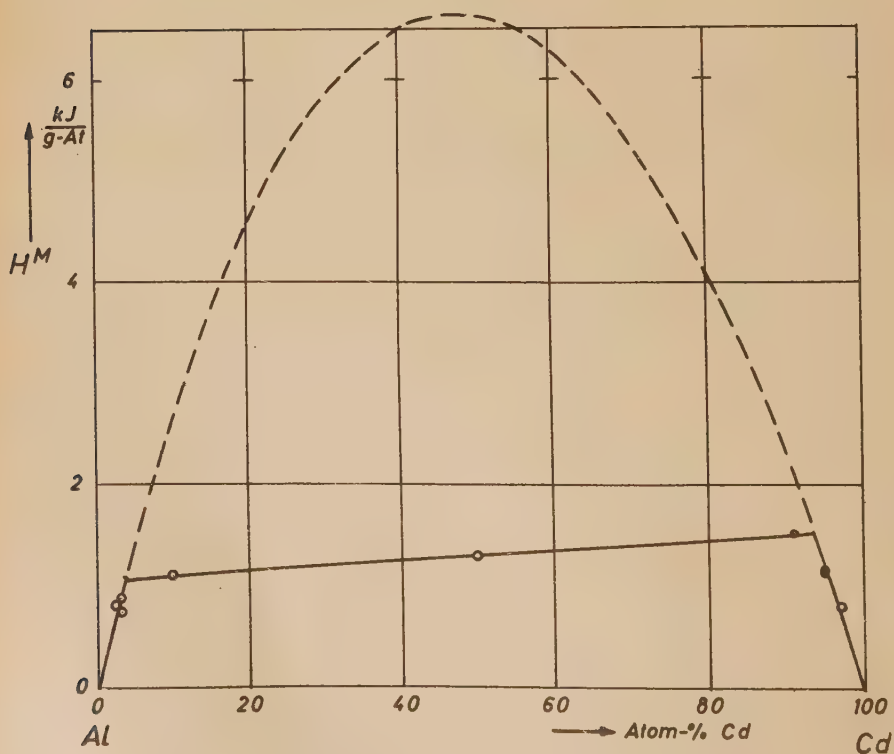
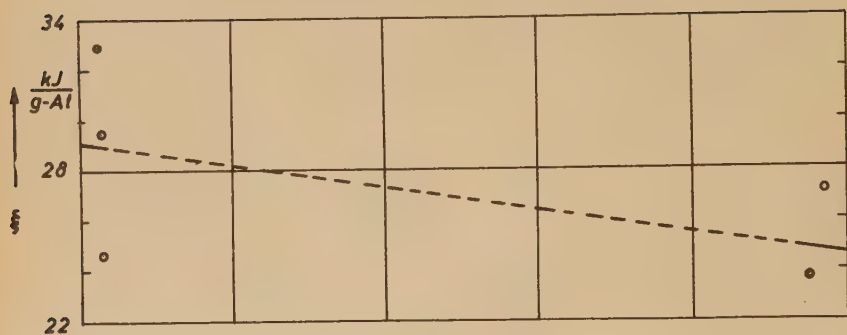
Tabelle 7

Äquidistante (extrapolierte) Werte für Al-Cd

x	H ^M	ξ
0,0	0	29137
0,1	2582	28691
0,2	4519	28245
0,3	5838	27799
0,4	6565	27353
0,5	6723	26893
0,6	6350	26014
0,7	5463	25568
0,8	4091	25122
0,9	2261	24676
1,0	0	24676

Abb. 9

Al - Cd

Mischungswärme und ξ -Kurve

d) Das System Aluminium - Indium

Auch in diesem System existiert eine große Mischungslücke im flüssigen Zustand. Die Messungen wurden bei 715°C ausgeführt. Messungen bei 900°C, oberhalb des kritischen Punktes, sollen in einer späteren Arbeit folgen. Es wurden wieder Geräte aus Supremaxglas verwendet. Die Durchmischung beider Partner bei der Reaktion war nicht immer einwandfrei. Wir haben daher einen stark schaufelförmigen Glasrührer verwendet, der während der ganzen Meßreihe bewegt wurde. Die Menge der Legierung betrug stets 0,3-g-Atom. Das Argon wurde, wie bei allen Al-Systemen, durch einen Kupferturm und Na-K-Eutektikum gereinigt. Die verwendeten Metalle waren: Aluminium in Blöcken von MERCK und Indium, 99,95%, gegossen, von SCHUCHARDT. Wir erhielten einen mittleren Wasserwert von : $W = 4,60 \text{ Joule}/\mu\text{V}$.

In der Wahl der ξ -Funktion liegt eine gewisse Willkür. Wir haben aber eine Funktion gesucht, die die Punkte auf der Indiumreichen Seite (siehe Abb.10) möglichst gut annähert. Da die Punkte bei 5 und 7 Atom-%. In höher liegen, muß es sich um eine durchhängende Kurve handeln. Zu den Punkten Nr. 1, 2, Nr. 10, 11 und Nr. 7, 8, 9 wurden jeweils die Schwerpunkte bestimmt und dann durch diese drei Schwerpunkte eine Kurve 2. Grades gelegt. Auf diese Weise ergab sich:

$$\begin{aligned} \xi &= 29\,488 - 29\,512\,x + 22\,806\,x^2 \\ H^M &= +29\,488\,x - 59\,000\,x^2 + 52\,318\,x^3 - 22\,806\,x^4 \end{aligned}$$

und als Gerade im heterogenen Gebiet: $H^{ML} = 1\,881 + 1420\,x$.

Tabelle 8 gibt die Meßergebnisse und die auf Grund der obigen Funktionen resultierenden Fehler δH und $\delta \xi$ wieder, dem entspricht Abb. 10. Äquidistante Werte auf Grund der gegebenen Funktionen zeigt Tabelle 9 an (alle Wärmewerte in Joule/g-Atom).

Für die Grenze der Mischungslücke bei 715°C erhalten wir 7,8 Atom-% und 82,0 Atom-% In. CAMBELL und Mitarbeiter (-19-) haben die Entmischungskurve bestimmt. Sie fanden bei 715°C etwa 6,2 und 81,0 A.% In, die Unterschiede liegen wohl innerhalb der Fehlergrenzen. Über die Mischungswärme existieren keine Literaturwerte.

Tabelle 8

Meßergebnisse im System Al-In bei 715°C

Nr.	x	H ^M	ξ	δH ^M	δξ
1	0,0505	1368	28538	+23	+482
2	0,0700	1761	27051	-35	-549
3	0,0996	2042	-	+20	
4	0,1375	2049	-	-27	
5	0,7000	2935	-	+60	
6	0,8014	2965	-	-54	
7	0,8199	2976	20155	-69	-466
8	0,8341	2884	20840	+14	+102
9	0,8491	2711	21231	+54	+354
10	0,8999	2000	22200	+72	+802
11	0,9431	1133	21118	-44	-821

Tabelle 9

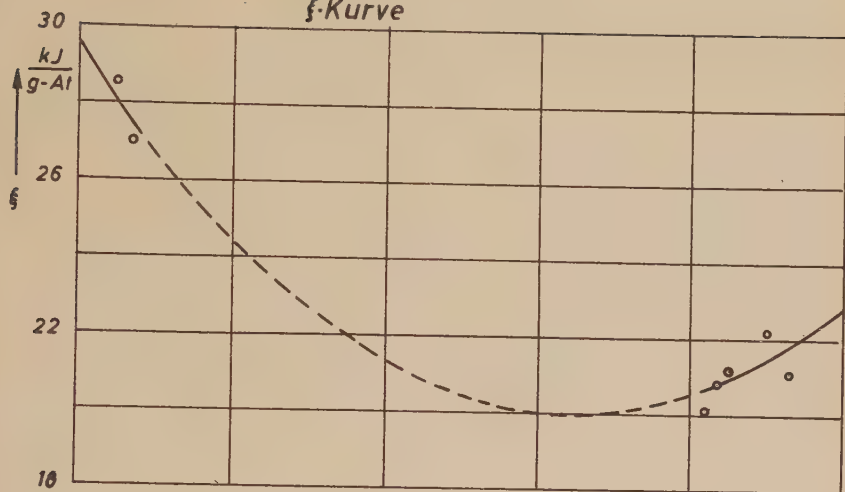
Ausgeglichene (extrapolierte) Werte für Al-In

x	H ^M	ξ
0,0	0	29488
0,1	2409	26765
0,2	3920	24498
0,3	4764	22686
0,4	5120	21332
0,5	5108	20433
0,6	4798	19991
0,7	4201	20005
0,8	3276	20474
0,9	1926	21400
1,0	0	22782

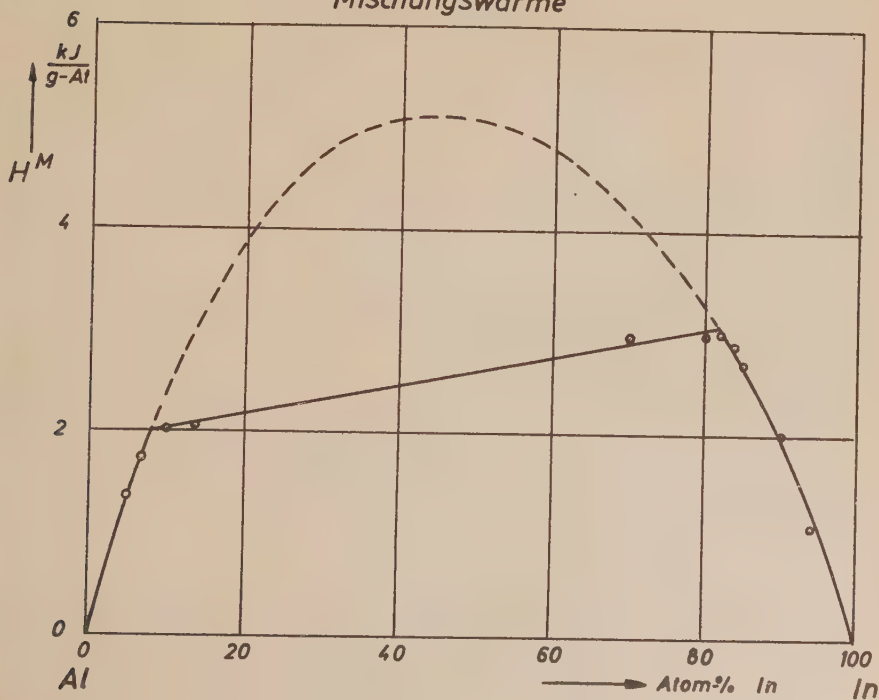
(Einheit: Joule/g-Atom)

Abb.10

Al - In

 ξ -Kurve

Mischungswärme



e) Das System Aluminium-Thallium

Über das Zustandsbild geben nur RAAB und ENGEL (-20-) Aufschluß. Sie fanden, daß die Schmelzpunkte von Al und Tl durch Zugabe der jeweils anderen Komponente nicht verändert werden, was auf eine vollständige Unlöslichkeit im flüssigen Zustand (beim Schmelzpunkt) hindeutet. Wir haben bei 715°C versucht, die Mischungswärme zu messen; die umgesetzte Wärmemenge ist aber so gering, daß auf eine Meßreihe verzichtet wurde. In der Tat sind also Aluminium und Thallium bei 715°C noch fast unmischbar. Umfassende Messungen haben daher erst bei 1000°C einen Sinn.

f) Das System Aluminium - Zinn

Dieses System weist keine Mischungslücke in dem flüssigen Zustand auf und bereitet chemisch die wenigsten Schwierigkeiten. Die Meßtemperatur betrug 700°C. Es wurden jeweils 0,3 g-Atom Legierung verwendet. Wasserwerte wurden mit 0,3 g-Atom und mit 0,5 g-Atom gemessen und dabei festgestellt, daß Schwankungen der Molzahl um 10% sich beim Wasserwert mit weniger als 0,8% Unterschied bemerkbar machen. Die verwendeten Metalle waren: Zinn, chem. rein in Stangen und Aluminium in Blöckchen, beide von MERCK. Der mittlere Wasserwert ergab sich zu: $W = 4,58 \text{ Joule}/\mu\text{V}$.

Bei drei Konzentrationen haben wir die Mischungswärme intermediär bestimmt; es zeigte sich kein Einfluß durch gelösten Sauerstoff im Zinn. Die Meßergebnisse bringt Tabelle 10 und graphisch Abb.11. Die ξ -Werte wurden als Gerade mit überlagerter Exponentialfunktion ausgeglichen, die Werte finden sich in Tabelle 11, der Abb.12 entspricht.

$$\xi = 19966 - 7020 x + 6505 \cdot e^{-11,69x}$$

$$H^M = (x - x^2)(19966 - 7020 x + 6505 \cdot e^{-11,69x})$$

$$H_{Al} = (26986 - 14040x + 6505 \cdot e^{-11,69x}(12,69 - 11,69x)) x^2$$

$$H_{Sn} = (19966 - 14040x + 6505 \cdot e^{-11,69x}(1 - 11,69x))(1 - x^2)$$

Tabelle 10

Meßergebnisse im System Al-Sn bei 700°C

Nr.	x	H ^M	ξ	δH	δξ
1	0,0501	1069	22458	-37,6	-791
2	0,1008	1911	21066	-18,1	-200
3	0,1504	2606	20400	+37,0	+280
4	0,1997	3073	19226	+ 4,7	+ 30
5	0,1998	3114	19476	+45,1	+282
6	0,2392	3405	18680	+ 0,4	+ 2
7	0,3401	4040	18005	+64,1	+305
8	0,3499	3953	17376	-55,3	-243
9	0,4000	4142	17259	+ 9,6	+ 40
10	0,4795	4122	16518	-26,4	-106
11	0,4999	4051	16203	-68,2	-273
12	0,6000	3800	15834	+17,8-	+ 74
13	0,6698	3396	15354	+19,2	+ 87
14	0,7404	2832	14842	+14,0	+ 73
15	0,8004	2325	14555	+33,1	+207
16	0,8503	1792	14077	+11,4	+ 80
17	0,8991	1225	13505	-13,5	-149
18	0,9497	621	13144	- 7,4	-155

Tabelle 11

Ausgeglichene Werte für Al-Sn

x	H ^M	ξ	H _{Sn}	H _{Al}
0,0	0	26499	26498	0
0,1	1914	21268	14754	487
0,2	3071	19192	10441	1228
0,3	3792	18056	7480	2212
0,4	4133	17219	5086	3498
0,5	4119	16475	3213	5024
0,6	3782	15760	1841	6694
0,7	3161	15054	911	10086
0,8	2297	14351	350	11623
1,0	0	12946	0	12946

(Einheit: Joule/g-Atom)

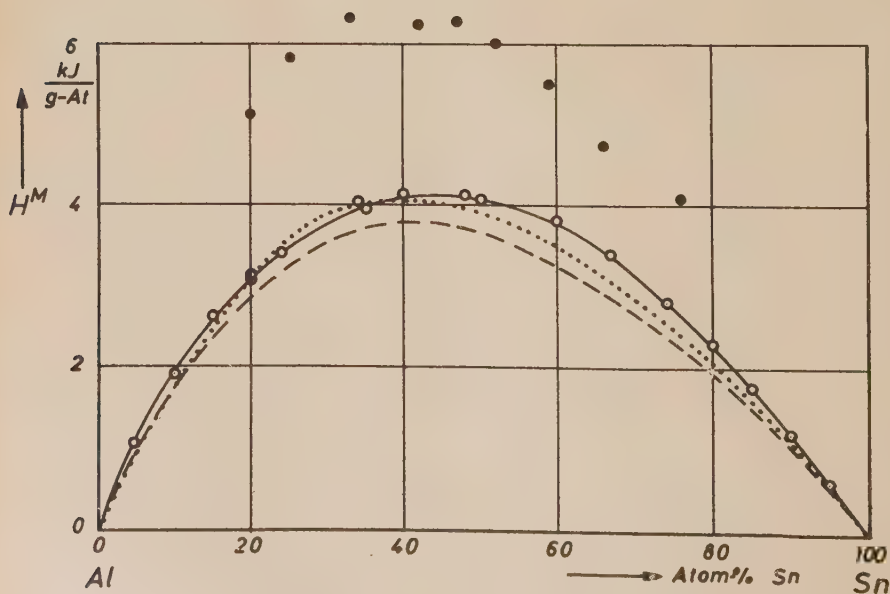
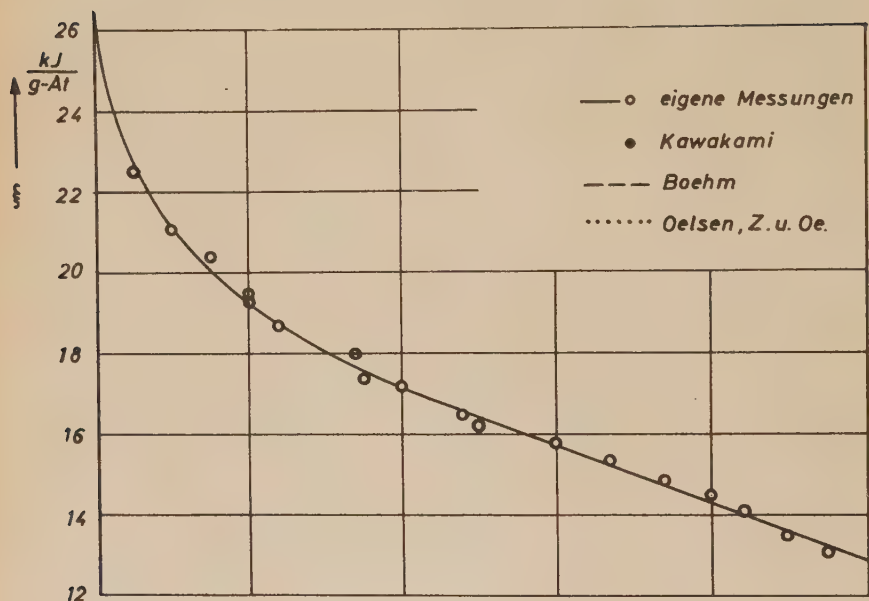
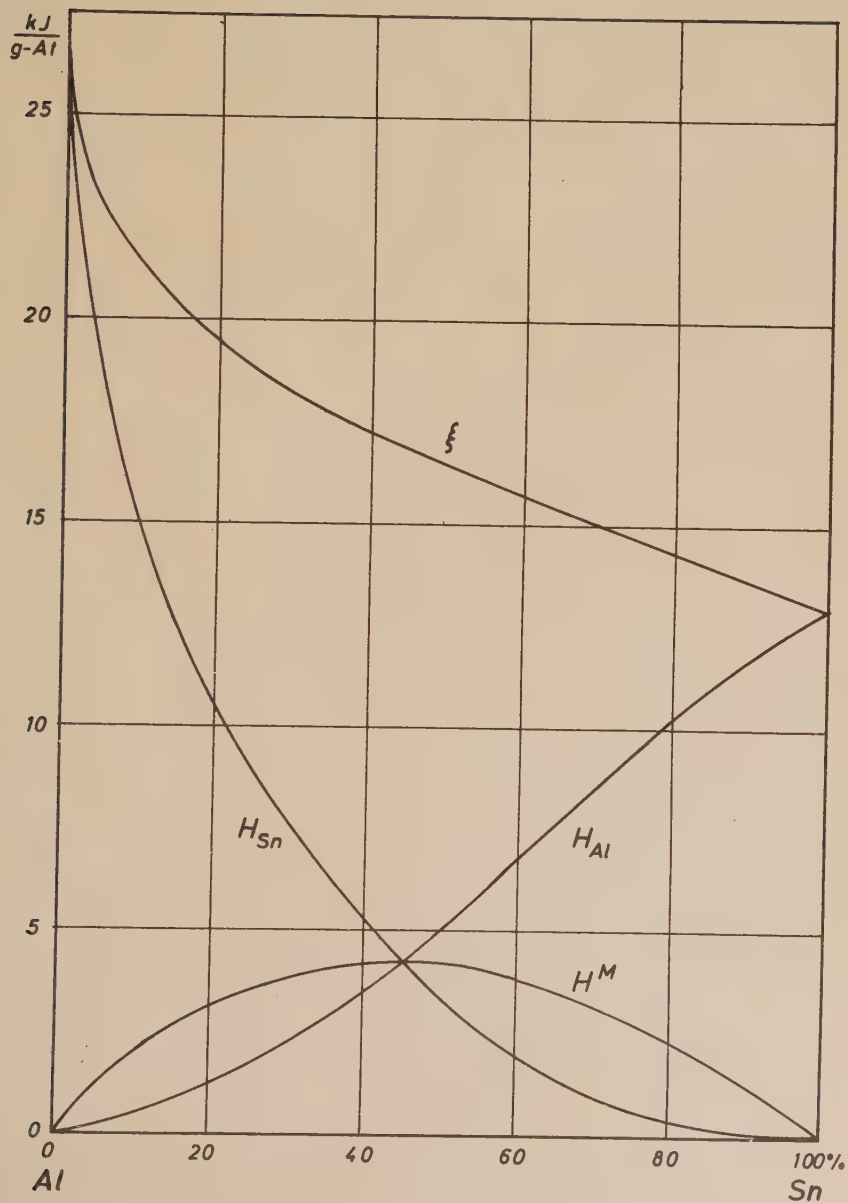
Mischungswärme und ξ -Kurve

Abb. 12

Al - Sn

Partielle Mischungswärmen

(700°C)



Vergleich mit Literaturwerten

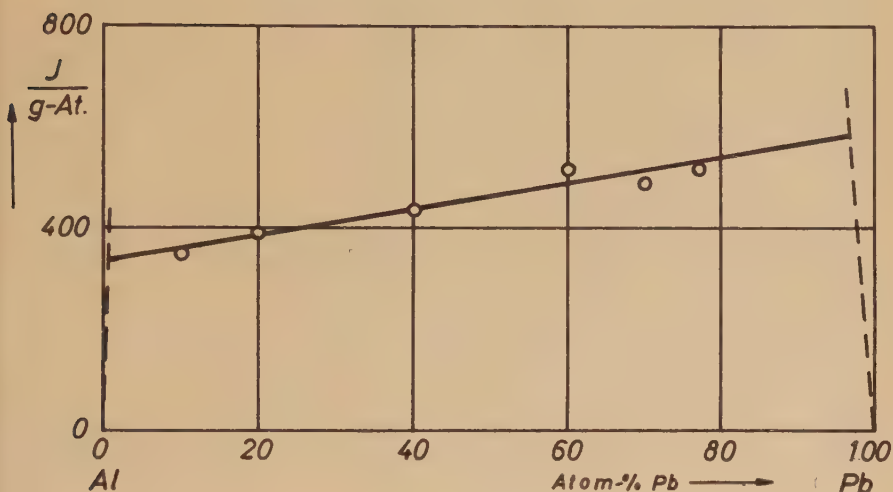
In Abb.11 eingezeichnet sind die kalorimetrischen Messungen von KAWAKAMI (-12-) bei 800°C und die Werte von BOEHM (-21-) bei 700°C . Letzterer bestimmte die Wärmehalte der Legierungen zwischen der Versuchstemperatur und Zimmertemperatur mit einer automatischen Einwurfmethode (-22-). Seine Ergebnisse sind um 10% zu niedrig. In noch besserer Übereinstimmung mit unseren Werten befinden sich die Ergebnisse von OELSEN (-23-), der Wärmehaltskurven der Legierungen bei langsamem Abkühlen aufgenommen hat. Der Unterschied zu unseren Messungen ist nicht konstant und liegt unter 10%, bei 20 und 40 Atom% Sn herrscht sogar Übereinstimmung.

g) Das System Aluminium - Blei

Ähnlich dem System Al-Tl liegt hier eine ausgedehnte Mischungslücke im flüssigen Zustand vor. Diese Mischungslücke ist aber bis zu 1100°C weitgehend erforscht worden. Wir haben bei 832°C an 6 Legierungen im heterogenen Gebiet die Mischungswärme gemessen. Auf Messungen in den homogenen Randgebieten haben wir wegen der mangelnden Genauigkeit verzichtet. Solche Messungen wären erst über 1000°C befriedigend. Auch war eine Verwendung einer größeren Menge von Legierung als 0,2 g-Atom leider wegen der kleinen Degussit-Becher nicht möglich. Wir verwendeten zum Teil Einsätze aus Quarzglas, die bei der Reaktion durchstoßen wurden und zum Teil Einsätze aus Eisen mit einer kreisförmigen Öffnung im Boden, die durch ein gut sitzendes Kohleplättchen verschlossen wurde (Abb.2c). Das Aluminium war immer im Degussit-Becher, da es sowohl Eisen als auch Quarz angreifen kann. Die Eiseneinsätze wurden verwendet, um zu prüfen, ob durch die in die Legierung fallenden Splitter des Quarzeinsatzes nicht eine Nebenreaktion mitgemessen wurde. Wegen der kleinen Wärmetönungen wurde auch mit der Temperatursprungmethode ausgewertet. Diese Auswertung entspricht Gleichung (2) von Seite 20. In der Tabelle 12 ist daher neben der integralen Mischungswärme auch die Temperaturerhöhung in μV angegeben.

Abb.13

Mischungswärme von Al - Pb bei 832°C



Der Wasserwert hierfür ergab sich zu: $W_T = 7,48$ Joule/ μV . Die Meßwerte, die in Abb.13 wiedergegeben sind, wurden durch eine Gerade ausgeglichen: $H^{ML} = 336 + 251 \times (\text{Joule/g-Atom})$.

Um eine Aussage über den Wert der Mischungswärme und der ξ -Funktion an den Grenzen der Mischungslücke machen zu können, wurde der Schnittpunkt unserer Geraden mit der Entmischungskurve bestimmt. Für die aluminiumreiche Seite stimmen die Phasengrenzen, die in den drei Arbeiten von KEMPF, BAUER und PAÏC angegeben sind, leidlich überein und wir erhalten: $0,0060 \leq x_1 \leq 0,0075$. Für die bleireiche Seite gibt es allerdings zwei verschiedene Angaben, nach DARDEL erhalten wir als Schnittpunkt $x = 0,971$, nach SCHNEIDER dagegen $x = 0,95$. (Alle Daten der Phasengrenze finden sich bei -18-).

Die aus den Phasengrenzen berechneten ξ -Werte sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 12

Meßergebnisse im System Al-Pb bei 832°C

Nr.	T (μ V)	x	H ^{ML} (J/g-At)	δ H (J/g-At)
1	9,3	0,1000	347	-14
2	10,5	0,1999	392	+ 6
3	11,8	0,4001	441	+ 5
4	14,0	0,6000	523	+36
5	13,0	0,6997	486	-26
6	14,0	0,7715	523	- 7

Tabelle 13

Die ξ -Werte an den Rändern der Mischungslücke

x	x(1-x)	H ^M	ξ
0,006	0,00596	337,8	65700
0,0075	0,00744	338,2	45450
0,971	0,0282	580,1	20600
(0,95	0,0475	574,8	12100)

Der Wert von SCHNEIDER erschien auch HANSEN als nicht verläßlich. Wir erhalten ohne ihn als ungefähren Mittelwert für ξ 36 000J/g-At. Im übrigen entspricht es unseren Erwartungen, daß die ξ -Kurve auf der Aluminium-Seite höhere Werte hat, als auf der Blei-Seite. Weitere Aussagen sind allerdings auf Grund dieser Berechnungen nicht zulässig.

h) Das System Aluminium - Wismut

Die bei diesem System von HANSEN vermutete große Ausdehnung der Mischungslücke hat sich nicht ganz bestätigt. Wir haben Messungen der Mischungswärme durchgeführt bei 667° , 700° , 804° und 900°C . Aus diesen Messungen und einer Phasengrenzenbestimmung durch thermische Analyse lassen sich Aussagen über die Gestalt der Mischungslücke machen. In diesem Abschnitt sollen nur die Mischungswärmen besprochen werden.

Die Messungen bei 667° und 700°C wurden mit Geräten aus Supremaxglas vorgenommen. Da wegen des großen Dichtenunterschiedes zwischen Aluminium und Wismut bei den Legierungen Entmischung durch Schwerkraft auftrat, wurde ein Rührmotor konstruiert, der den Glasrührer nach dem Durchstoßen während der ganzen Meßperiode drehte. Bei allen Messungen wurde mit 0,3 g-Atom Legierung gearbeitet. Für die Wasserwerte ergab sich aus je 10 Messungen:

$$667^{\circ} : W = 4,65 \pm 0,023 \text{ Joule}/\mu\text{V}$$

$$700^{\circ} : W = 4,46 \pm 0,021 \text{ Joule}/\mu\text{V}$$

Wie bei allen Systemen mit Mischungslücke ging die Vermischung bei der Reaktion nicht sehr schnell vor sich, so daß auch deswegen eine Dauerrührung unbedingt nötig war. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle 14 und Tabelle 15. Bei zwei Konzentrationen wurden zur Kontrolle intermediäre Mischungswärmen bestimmt.

Bei den Messungen bei 804°C waren alle Glasgeräte durch solche aus Quarzglas ersetzt. Leider zeigte es sich im Verlauf der Meßreihe, daß in einigen Fällen das Tiegelmateriale von der Legierung angegriffen wurde. Die Messungen sollten daher bei 900°C mit Degussitiegeln fortgesetzt werden. Doch trat bei dieser Temperatur, vor allem bei wismutreicheren Legierungen, eine Nebenreaktion (vermutlich eine Oxyd-Umlagerung) auf, die die Meßergebnisse verfälschte. Es sind daher umfangreiche Vorversuche notwendig geworden, die erst zu einem späteren Zeitpunkt abgeschlossen werden können. Vor allem soll eine Thermo-Spray-Anlage es möglich machen, auf beliebige Tiegel fest haftende dünne Schichten von Metalloxyden aufzu-

spritzen, so daß für jedes Metall das geeignetste Reaktionsgefäß geschaffen werden kann.

Bei 804°C ergab sich ein Wasserwert von 4,42 Joule/μV. Verwendet wurden: Aluminium in Blöckchen und Wismut in Stangen, chem. rein, beide von MERCK.

Bei der Bestimmung einer Näherungsfunktion für die ξ -Werte wurde in ähnlicher Weise vorgegangen wie bei dem System Al-In. Der ziemlich steil ansteigende rechte Ast (siehe Abb.14) mußte mit den linken Randwerten in Einklang gebracht werden. Die Punkte wurden zu drei Gruppen zusammengefaßt und eine Parabel durch die drei Schwerpunkte gelegt. Sie verläuft nahezu symmetrisch zu $x = 0,5$. In dem heterogenen Gebiet ist sie gestrichelt gezeichnet, ebenso die daraus berechnete integrale Mischungswärme, die ja dort hypothetisch ist. Die Schnittpunkte der Geraden im Zweiphasengebiet mit der eben erklärten Kurve der Mischungswärme des Einphasengebietes ergeben bei den einzelnen Temperaturen die Grenzen der Mischungslücke, die sich in Tabelle 16 finden. Die mit den folgenden Funktionen berechneten äquidistanten Werte befinden sich in Tabelle 15.

$$\xi = 23\,564 - 28\,823 \cdot x + 28\,792 \cdot x^2$$

$$H^M = 23\,564 \cdot x - 52\,378 \cdot x^2 + 57\,615 \cdot x^3 - 28\,792 \cdot x^4$$

$$H_{Bi} = 23\,564 - 104\,774 \cdot x + 225\,232 \cdot x^2 - 230\,398 \cdot x^3 + 86\,376 \cdot x^4$$

$$H_{Al} = 52\,387 \cdot x^2 - 115\,230 \cdot x^3 + 86\,376 \cdot x^4$$

$$\text{Heterogene Gerade } 667^\circ\text{C} : H^{ML} = 257 + 3057 \cdot x$$

$$\quad \quad \quad " \quad 700^\circ\text{C} : H^{ML} = 282 + 3331 \cdot x$$

$$\quad \quad \quad " \quad 804^\circ\text{C} : H^{ML} = 490 + 4293 \cdot x$$

Bei 900°C erschien uns nur ein Randwert für $x = 0,050$ als so verläßlich, daß er hier wiedergegeben werden kann. Es ergab sich $H^M = 1102$ Joule/g-Atom und $\xi = 23180$ Joule/g-Atom.

Die Mischungswärme ist bisher noch nicht ermittelt worden.

Tabelle 14

Meßergebnisse im System Aluminium-Wismut bei 700°C

Nr.	x	H ^M	ξ	δH	δξ
1	0,0200	327	-	-22	-
2	0,0500	441	-	- 8	-
3	0,1999	955	-	+ 6	-
4	0,2999	1336	-	+55	-
5	0,4500	1824	-	-57	-
6	0,4995	1848	-	-98	-
7	0,7000	2693	-	+80	-
8	0,7699	2791	-	-55	-
9	0,7951	2931	-	+ 1	-
10	0,8163	2846	18990	-34	-230
11	0,8496	2561	20040	+23	+182
12	0,8998	1962	21757	+74	+818
13	0,9124	1750	21892	+58	+657
14	0,9603	832	21844	-23	-603

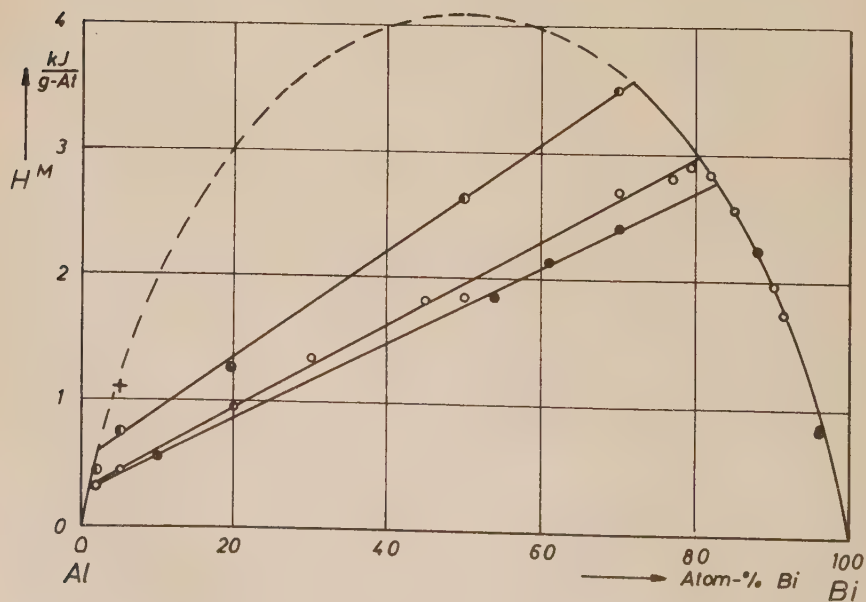
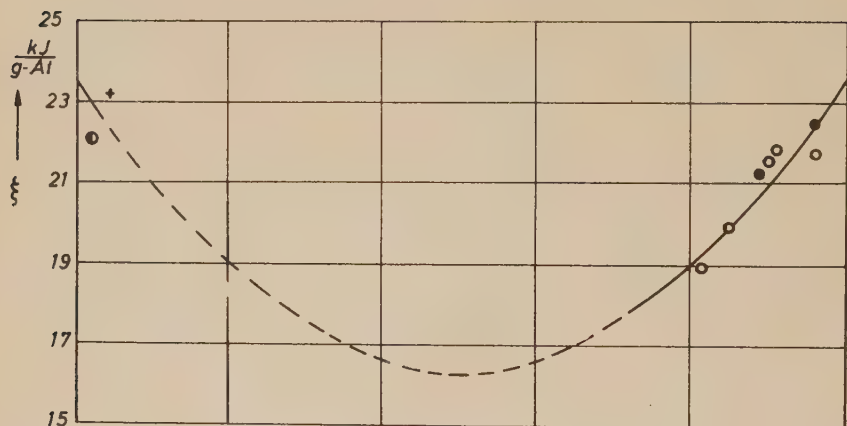
Meßergebnisse im System Al-Bi bei 804°C

1	0,0200	433	22117
2	0,0499	755	-
3	0,1980	1275	-
4	0,5004	2634	-
5	0,6999	3512	-

Meßergebnisse im System Al-Bi bei 667°C

1	0,1000	571	-	+ 8	-
2	0,5362	1854	-	-42	-
3	0,6082	2143	-	+27	-
4	0,7002	2407	-	+ 9	-
5	0,8799	2248	21272	+82	+779
6	0,9599	866	22498	+ 3	+ 72

(Einheit: Joule/g-Atom)

Mischungswärme und ξ -Kurve

• 667°C

• 804°C

• 700°C

+ 900°C

Abb.15

Al - Bi

Partielle Mischungswärmen (800°C)

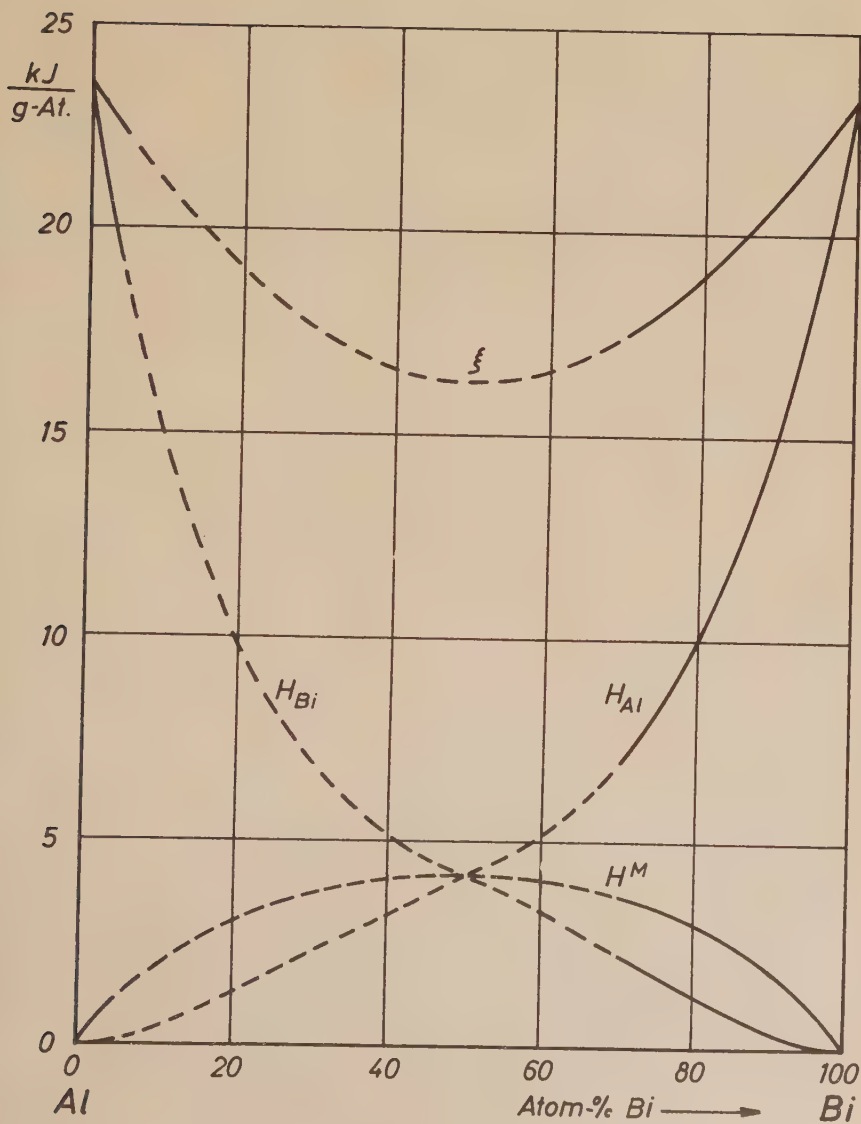


Tabelle 15

Ausgeglichene Werte für das System Al-Bi

x	H^M	ξ	H_{Bi}	H_{Al}
0,0	0	23564	23564	0
0,1	1887	20970	15118	417
0,2	3032	18951	9914	1312
0,3	3677	17508	6931	2312
0,4	3994	16642	5157	3218
0,5	4088	16351	4084	4092
0,6	3992	17496	3211	5164
0,7	3672	18933	2298	6885
0,8	3029	18933	1309	9910
0,9	1885	20944	416	15101
1,0	0	23533	0	23533

(Joule/g-Atom)

i) Diskussion der einzelnen Aluminium-Systeme

Wir wollen in diesem Abschnitt die ξ -Kurven und Mischungswärmen der einzelnen Aluminiumsysteme betrachten und eventuell Zusammenhänge mit dem Zustandsbild erörtern. Auf diese Weise soll eine systematische Erörterung der ξ -Kurven aller Aluminium- und Magnesium-Systeme nach dem Ordnungsprinzip des Periodensystem in Abschnitt IV vorbereitet werden.

Im System A l u m i n i u m - Z i n k liegen positive Mischungswärmen vor. Die ξ -Kurve verläuft, wie schon erwähnt, nahezu symmetrisch. Der Unterschied $\Delta\xi$ zwischen Anfangs- und Endwert beträgt lediglich 0,5k Joule. Wir dürfen daher erwarten, daß für dieses System das Modell der regulären Lösung weitgehend Gültigkeit hat. Der schwache Durchhang der ξ -Kurve steht in Einklang mit der ersten Näherung zum regulären Ansatz (nullte Näherung: $\xi = \text{constant}$), die folgendermaßen lautet:

$$\xi = -\lambda \left(1 + x(1-x) \frac{2\lambda}{zRT} \right)$$

Für negatives λ , also positives ξ , ergibt sich ein Durchhang zu

negativen Werten. Setzen wir für $\lambda = 10850$ nach unseren Ergebnissen ein, so errechnet sich mit einer Koordinationszahl $Z=10$ ein Durchhang von nur 274 Joule, also rund $\frac{1}{8}$ des tatsächlichen Wertes. Wieder zeigt sich demnach, daß kein Zusammenhang zwischen absoluter Lage und Durchhang der f -Kurve besteht. Die Exzeßentropie sollte voraussetzungsgemäß bei regulärer Lösung Null sein. Wir finden in der Tat aus dem Vergleich mit Dampfdruckmessungen ziemlich kleine Exzeßentropien mit einem Maximalwert von 0,23 Joule/Grad, also ca. $\frac{1}{20}$ der idealen Entropie. Der Unterschied der Atomradien zwischen Aluminium und Zink beträgt nur etwa 4%, in Einklang mit der symmetrischen Lage der f -Kurve. Die Bildungswärmen zwischen 330° und 430°C wurden von WITTIG und SCHOFFL (-28-) gemessen; sie sind ebenfalls positiv, jedoch stark temperaturabhängig.

Entsprechend der großen Mischungslücke im System Aluminium - Cadmium ist die Mischungswärme wesentlich positiver als bei Al-Zn. Ob der extrapolierte lineare Verlauf von $f(x)$ dem tatsächlichen Verlauf nahe kommt, läßt sich schwer sagen, da auch eine Zunahme des Durchhangs mit größerer Entfernung der Partner im Periodensystem möglich wäre.

Die Form der f -Kurve im System Aluminium - Indium mit einem flachen Minimum bei 65 Atom-% In kann nicht als absolut gesichert gelten. Jedenfalls macht sich aber ein größerer Unterschied der Randwerte von f bemerkbar ($\Delta f = 7 \text{ kJ}$). Das System stellt deutlich einen Übergang von Al-Cd zu Al-Sn dar. Die Mischungslücke ist auch nicht mehr so ausgedehnt als bei Al-Cd. In festem Zustande herrscht, in Einklang mit dem Vorzeichen der Mischungswärme, fast im ganzen Bereich Unmischbarkeit.

Beim System Aluminium - Zinn ist in flüssigem Zustande keine Mischungslücke mehr vorhanden, die Liquiduslinie verläuft jedoch zwischen 5 und 75 Atom-% Sn auffallend flach. Dies weist, wie sich für ideale Verhältnisse leicht zeigen läßt, immer auf eine positive Mischungsenthalpie hin. Unsere f -Kurve hat auch einen Mittelwert von ca. +18 k Joule/g-Atom. Al-In dagegen, mit ausgepräg-

ter Mischungslücke, etwa +23 kJ/g-Atom. Der Kurvenverlauf bei Al-Sn ist so, wie er schon bei vielen Systemen gefunden wurde, vor allem ist die Ähnlichkeit mit dem entsprechenden System Zn-Sn auffallend. WITTIG hat diesen Typus einer Geraden mit überlagerter Exponentialfunktion an Hand von Zinksystemen diskutiert (-29-). Bei diesen ξ -Kurven scheint der Unterschied der Valenzelektronen-konzentration beider Partner eine zwar nicht allein maßgebende, aber doch wesentliche Rolle zu spielen. Für den exponentiellen Anstieg der ξ -Kurve wurde eine Deutung in Erwägung gezogen, nach der im Zinn noch kovalente Bindungen Sn-Sn neben den rein metallischen Bindungen vorliegen. Diese haben eine größere Energie und werden nur bei sehr hohen Konzentrationen des zweiten Partners (Al) voll aufgespalten.

Im System A l u m i n i u m - B l e i sind leider nur Messungen innerhalb der Mischungslücke möglich gewesen. Wir wollen den ξ -Wert zuerst abschätzen, indem wir den Sprung der ξ -Funktion von Al-Sn zu Al-Pb mit der Verschiebung beim Übergang von Al-Zn zu Al-Cd vergleichen. Dort ist der Unterschied 16 kJ/g-Atom. Für Al-Pb ergäbe sich dann ein Wert von etwa 35 kJ/g-Atom, da der Mittelwert von Al-Sn etwa 19 kJ/g-Atom beträgt. Diese Abschätzung stützt die Auswertung in Tabelle 13, nach der sich 35 bis 36 kJ ergeben. Der hohe positive Wert von ξ entspricht der großen Ausdehnung der Mischungslücke und zeigt, daß die Legierungen nur wenig stabil sind. Ein so großer Unterschied der Randwerte, wie er sich aus Tabelle 3 ergibt, ist zwar unwahrscheinlich, aber wir erwarten einen größeren Unterschied als bei Al-Sn.

Gleiche Randwerte und einen ausgeprägten Durchhang mit einem Minimum bei etwa 50 Atom-% finden wir dagegen im System A l u m i n i u m - W i s m u t . Die starke Unsymmetrie der Mischungslücke mit einem kritischen Punkt bei 23 Atom-% Bi findet man bei Systemen mit großem Unterschied im Atomradius häufig. Der nahezu symmetrische Verlauf der Mischungsenthalpie ist daher unerwartet.

3. Thermische Analyse und Zustandsbild im System Aluminium-Wismut.

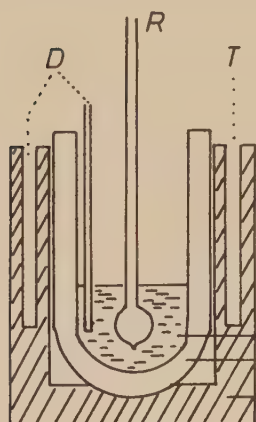
a) Eine Anordnung zur thermischen Analyse der Löslichkeitsgrenze von festem Aluminium in flüssigem Wismut.

Da wir bei der Bestimmung der Mischungswärme bei 700°C feststellen mußten, daß die Grenzen der Mischungslücke anscheinend nicht mit den bisher bekannten Werten übereinstimmten, war es nötig, die Phasengrenze auch bei tieferen Temperaturen zu bestimmen.

Wir haben ein einfaches Verfahren der Differentialthermoanalyse angewendet, bei dem das Gefäß mit der zu untersuchenden Legierung von einem Metallblock umgeben ist. Der Wärmeübergang zwischen Metallblock und Legierung wird aber möglichst klein gehalten, so daß beim Aufheizen des Metallblocks eine große Temperaturdifferenz zwischen ihm und der Legierung entsteht. Diese Temperaturdifferenz wird mit einem Thermoelement gemessen. Tritt nun beim Aufheizen eine Umwandlung erster Ordnung auf, so macht sich das im Verlauf der Differentialthermospannung als ausgeprägte Spitze bemerkbar. (Bei einer Eichung der Anordnung ist die Fläche, die von der Spitze eingeschlossen wird, ein Maß für die Umwandlungswärme (-24-).) Beim Übergang aus dem Gebiet der Mischbarkeit in das Gebiet der Entmischung einer Legierung tritt in der Temperatur-Zeit-Kurve nur ein schwacher Knick auf, der durch das Differentialthermoelement verstärkt wird. Von einer Spitze kann man hier nicht mehr sprechen, da sich die kalorischen Vorgänge in einem sehr großen Temperaturbereich abspielen.

Die Meßanordnung ist aus Abb.19 ersichtlich. Als Gefäß für die Legierung werden zwei ineinander gestellte Pythagorastiegel verwendet. Der eine Ast des Ni-NiCr-Differentialthermoelements befindet sich, durch ein Röhrchen geschützt, direkt in der Legierung, der andere Ast steckt in einer Bohrung des Metallblocks. Außerdem taucht in die Legierung noch ein Rührer aus Supremaxglas, der während der Messung dauernd bewegt wird. Der in die Legierung tauchende Ast des Thermoelements ist an einem Satz von Strahlungsblechen befestigt, die durch den Rührer herauf und heruntergeschoben werden können.

Versuchsanordnung THERMISCHE ANALYSE

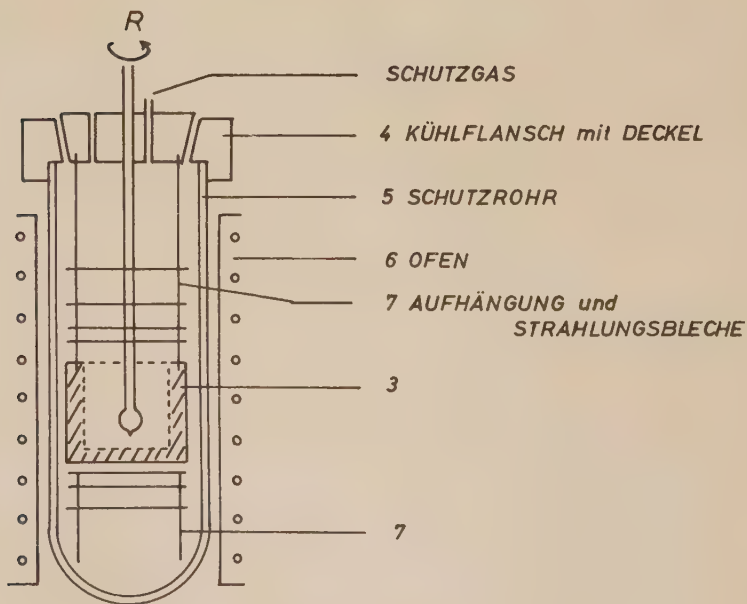


R = RÜHRER

T = THERMOELEMENT

D = DIFFERENTIAL-THERMOELEM.

- 1 PROBE
- 2 PYTHAGORAS-TIEGEL
- 3 METALLMANTEL



SCHUTZGAS

4 KÜHLFLANSCH mit DECKEL

5 SCHUTZROHR

6 OFEN

7 AUFHÄNGUNG und STRAHLUNGSBLECHE

3

7

Abb. 17

Auf diese Weise kann ein Festbacken des Thermoelements in dem erstarrenden Metall nach Beendigung des Versuches vermieden werden. In dem Metallblock sitzt dann noch in einer Bohrung ein geeichtes Ni-NiCr-Thermoelement zur Messung der absoluten Temperatur. Der ganze Metallblock ist mit drei Stangen an einem Deckel mit Schliff befestigt, in dem sich die Zuleitungen befinden. Dieses System ist von einem großen geschlossenen Pythagoras-Schutzrohr umgeben, das zusammen mit dem elektrischen Ofen von unten über das raumfeste Deckelsystem geschoben werden kann. Dieser Aufbau erleichtert den Einbau einer neuen Probe wesentlich. Während der Messung steht das ganze Schutzrohr unter leichtem Argonüberdruck, wodurch eine Oxydation der Legierung vermieden wird. Die Spannung des Differentialthermoelementes wird an einem Multiflexgalvanometer abgelesen, die Thermospannung zur Temperaturbestimmung dagegen an einem Diesselhorst-Kompensator mit Spiegelgalvanometer (Einrichtung der Apparatur für Mischungswärme).

Es wurden verwendet: Aluminium in Blöckchen von MERCK und Wismut chem. rein, B.A., in Stangen von MERCK.

b) Ausführung der Messungen und Ergebnisse.

Insgesamt wurden 5 wismutreiche Legierungen und reines Wismut untersucht. Die verwendeten Mengen lagen zwischen 50g und 60g. Der jeweilige Umwandlungspunkt wurde sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur bestimmt, um Trägheitseffekte herausmitteln zu können. Die Messung Nr.3 wurde in einer früheren Anordnung mit einem Pt-PtRh-Thermoelement ausgeführt.

Es zeigte sich, daß die Wärmeeffekte über 660°C immer kleiner wurden; eine Messung bei 75 Atom-% Bi blieb erfolglos. Dies kann folgenden Grund haben: Wenn man bei der Abkühlung einer flüssigen Legierung die Grenze der Mischbarkeit unterschreitet, zerfällt sie in eine wismutreiche (entsprechend dem Verlauf der Mischungslücke im Zustandsdiagramm) und in eine sehr wismutarme Legierung, denn es bestehen ja dann zwei getrennte Bereiche der Mischbarkeit. Unter Umständen können sich die Wärmeeffekte bei den beiden Prozessen gegenseitig nahezu aufheben, so daß eine thermische Analyse

Al - Bi Zustandsdiagramm

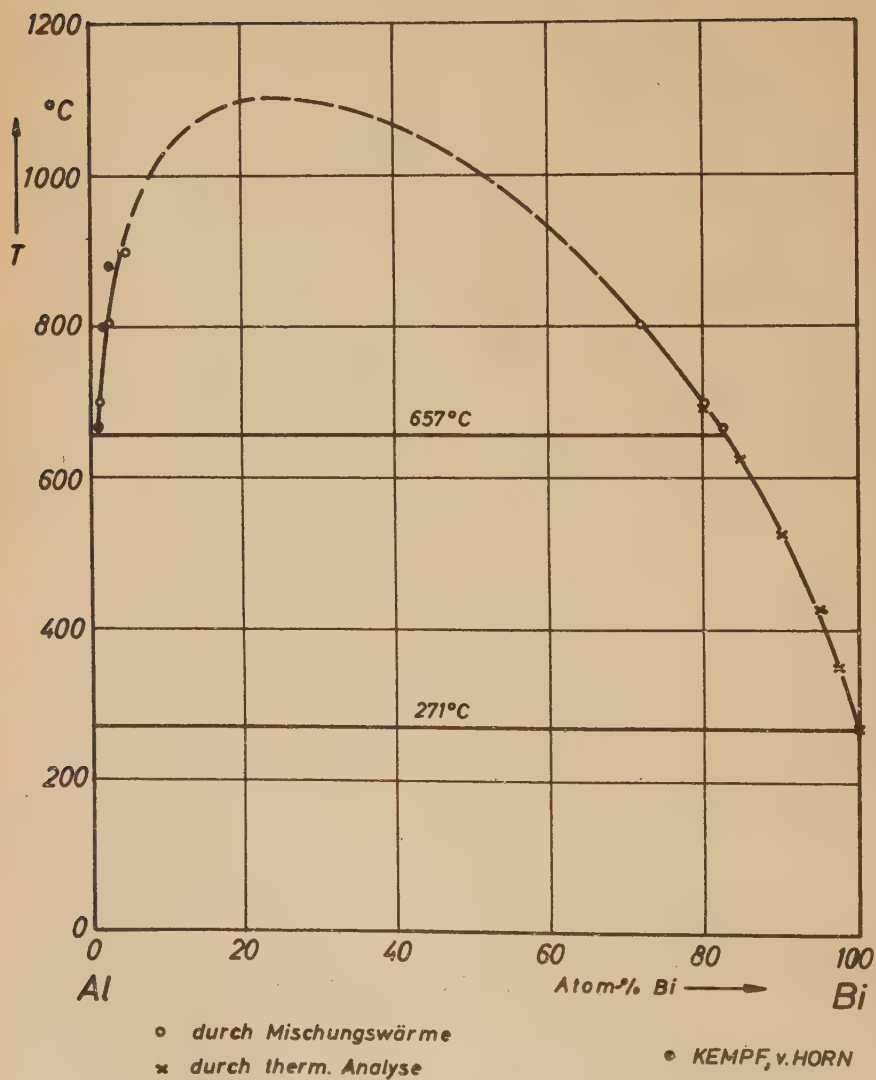


Abb. 18

unmöglich wird. Bei höheren Temperaturen bietet sich hier also nur die Phasengrenzenbestimmung durch Messungen der Mischungswärmen an. In der Tabelle 16 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse und die Phasengrenzen aus der Mischungswärmebestimmung angegeben. In Abb. 19 sind zwei Meßreihen als Beispiel graphisch wiedergegeben; die obere Kurve beschreibt den Temperaturverlauf, die untere die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Metallmantel.

Tabelle 16

Die Phasengrenze im System Aluminium-Wismut.

Nr.	Thermische Analyse			Mischungslücke		
	x_{Bi}	T_i (μV)	T ($^{\circ}\text{C}$)	x_1	x_2	T ($^{\circ}\text{C}$)
1	1,000	12,002	267	0,013	0,826	667
2	0,970	15,556	345	0,014	0,807	700
3	0,951	3,521	428	0,027	0,719	804
4	0,900	22,430	526	(0,050)	-	(900)
5	0,850	26,403	635			
6	0,801	28,930	694			

c) Beitrag zur Aufklärung des Zustandsdiagramms

GWYER hat 1906 festgestellt (-25-), daß Aluminium und Wismut im flüssigen Zustande fast ganz unmischar sind. Er gab als ungefähre Grenzen der Mischungslücke 0,5 und 90 Atom-% Bi an. Später haben nur KEMPF und van HORN (-26-) Untersuchungen an der aluminiumreichen Seite vorgenommen. Die drei Werte sind in Abb. 18 eingetragen. Sie hatten Schwierigkeiten, bei der Differentialthermoanalyse scharfe Knickpunkte zu erhalten. Dasselbe Problem trat auch bei unseren Messungen über 660°C an der wismutreichen Seite auf und ist vielleicht mit ein Grund dafür, daß eine zu große Mischungslücke angenommen wurde. Andere thermochemischen Untersuchungen liegen nicht vor.

Aus unseren Messungen der Mischungswärme bei 667°, 700° und 804° ergeben sich 6 Werte für die Entmischungskurve, die in Tabelle 16 eingetragen sind. Sie zeigen zusammen mit den Werten der thermischen Analyse eine viel geringere Ausdehnung der Mischungslücke an, als sie bei HANSEN (-18-) angegeben ist. Der steile Anstieg auf der Aluminiumseite, den KEMPF fand, bleibt in etwa erhalten, im übrigen ergibt sich aber z.B. bei 700°C eine Ausdehnung von 1,4 Atom-% bis 80,7 Atom-% Bi (Abb.18).

Zur Abschätzung der Mischungslücke über 900°C:

Es besteht die Aufgabe, einen Verlauf für die Entmischungskurve im ganzen Bereich zu finden, um eine Abschätzung des kritischen Punktes zu erhalten. Als erstes Verfahren bietet sich die Berechnung der Phasengrenze mit Hilfe der thermodynamischen Funktionen an, denn wir kennen ja $H^M(x)$. Die hierfür von SCHELL (-27) angegebene Rechenmethode ist aber unbrauchbar, da er die Entropie als ideal ansetzt. Dies ist in unserem System aber nicht der Fall, da H^M symmetrisch verläuft, die Mischungslücke dagegen ausgesprochen unsymmetrisch ist. Die Phasengrenzen bei einer bestimmten Temperatur ergeben sich ja aus den beiden Bedingungen:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x'} = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x''} ; \quad g(x') - x' \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x'} = g(x'') - x'' \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x''}$$

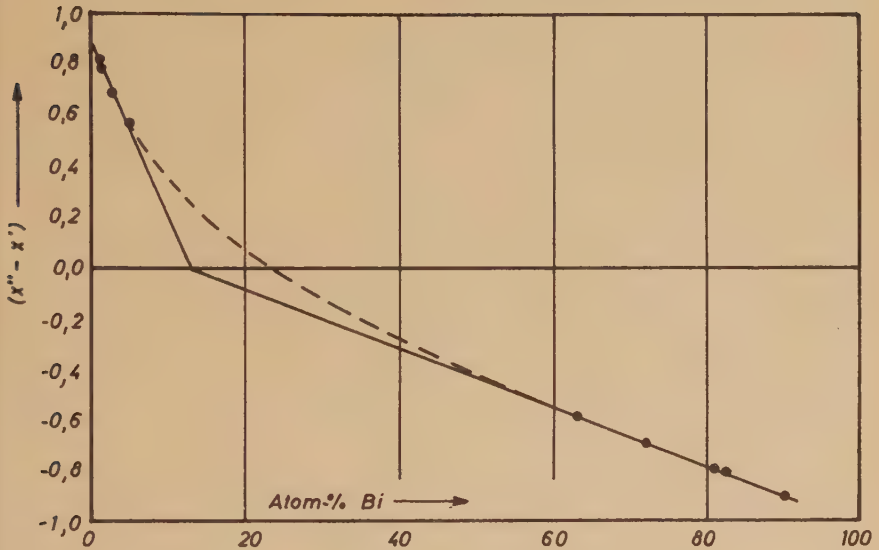
Das heißt, überall wo an die Kurve der Freien Mischungsenthalpie eine Tangente gezogen werden kann, die an zwei Stellen gleichzeitig berührt, liegen Phasengrenzen vor. Bei unsymmetrischer Mischungslücke muß also entweder $g(x)$ oder $h(x)$ unsymmetrisch sein wegen der Beziehung $g = h - Ts$.

Eine einfache graphische Methode wäre, die Gerade von Cailletet-Mathias aus den bekannten Werten der Mischungslücke zu ermitteln und sie dann zu extrapolieren. Wir haben aber noch bei keinem metallischen System die Gültigkeit der Cailletet-Mathiasschen Regel gefunden, so daß wir sie auch hier nicht anwenden können.

Um die kritische Konzentration zu finden, haben wir folgenden Weg

Abb. 16

Bestimmung der kritischen Konzentration

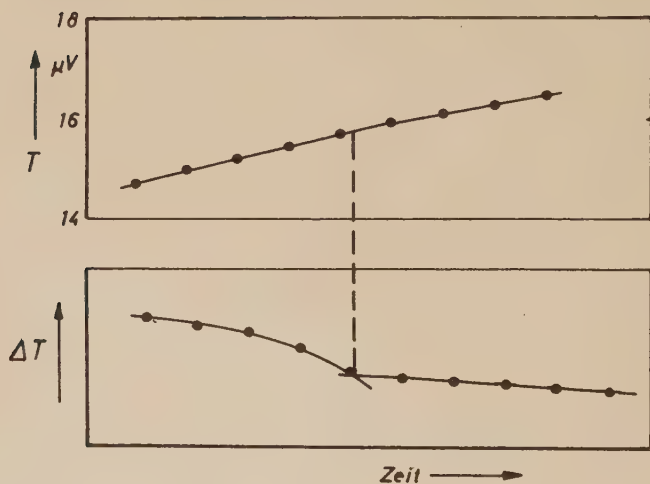


eingeschlagen. In einem Diagramm wird die Ausdehnung der Mischungslücke gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen, also $x'' - x' = f(x')$; wobei x' und x'' die jeweiligen Phasengrenzen sind. Man erhält dann bei $x' = 0$ beginnend eine abfallende Kurve für wachsende x' . Bei der kritischen Konzentration ist die Ausdehnung der Mischungslücke gleich Null, die Kurve muß an dieser Stelle die x-Achse schneiden. Gehen wir nun mit x' auf der Entmischungskurve weiter, über den kritischen Punkt hinaus, so treten dieselben $(x'' - x')$ -Werte noch einmal auf, jetzt aber mit negativen Vorzeichen und anderen x' -Werten zugeordnet. Tragen wir so die uns bekannten Werte der Phasengrenze von Al-Bi auf, so lassen sich durch die Punkte zwei Geraden legen, die bei $x' = 0,14$ die x-Achse schneiden (siehe Abb.16). Da aber beim Überschreiten des kritischen Punktes kein Knick auftreten kann, dienen uns die beiden Geraden als Grenzgeraden, die wir durch eine stetige Kurve ersetzen. Auf diese Weise erhalten wir die kritische Konzentration bei $x = 0,23$.

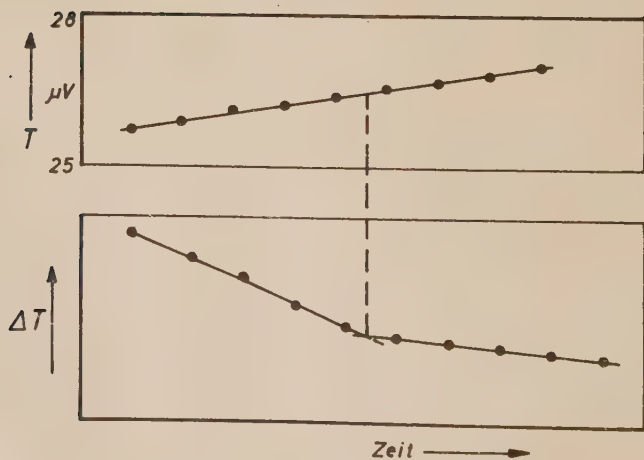
Abb. 19

Zwei Beispiele zur
Thermischen Analyse

Probe 2



Probe 5



Über die kritische Temperatur sagt diese Konstruktion allerdings nichts aus. Wir haben die Ausdehnung der Mischungslücke gegen die Temperatur aufgetragen und erhalten so eine Abschätzung, die einen Wert zwischen 1050° und 1300°C liefert.

In Abb.18 haben wir die gesamte Mischungslücke gezeichnet mit einem Kritischen Punkt bei 23 Atom-% Bi und 1100°C . Bis 900°C ist diese Kurve gesichert.

4. Die Mischungswärme der Magnesiumsysteme

Vorbemerkungen

Wegen der großen Affinität des Magnesiums zu Sauerstoff, Stickstoff und Silizium mußten erst neue Materialien für Tiegel und Geräte gefunden werden. Glas ist für flüssiges Magnesium vollkommen unbrauchbar. Es hatte sich aber schon früher gezeigt, daß bei längerem arbeiten mit Magnesium auch Tiegel aus Sinterkorund nicht ganz unbeeinflusst bleiben. Wir wählten daher zylindrische Tiegel aus Zirkonerde (Degussit ZR 23) mit einem Durchmesser von 25mm. Da es uns nicht möglich war auch das Oxydationsschutzrohr aus diesem Material fertigen zu lassen, versuchten wir, Rohre aus dünnem Stahl einzuführen. Eisen ist ja in flüssigem Magnesium vollständig unlöslich. Vorversuche zeigten, daß sich Rohre mit einer Wandstärke von 0,5mm verwenden ließen, ohne daß dadurch die Eigenschaften des Kalorimeters zu stark verändert wurden. Die geringe Wandstärke hatte auch den Vorteil, einen größeren Durchmesser für die Tiegel zur Verfügung zu haben. Den früher verwendeten Glasrührer, der zum Durchstoßen des Glaseinsatzes gebraucht wurde, ersetzten wir durch einen Stab aus Degussit. Die Rührwirkung eines glatten Stabes ist natürlich gering, doch ist die Durchmischung bei exothermen Reaktionen meist kein Problem. Die Strahlungsbleche wurden an dem Stab mit einer Klammer aus Kanthaldraht festgehalten. Der Verschuß des Schutzrohres geschah so, wie es auf Seite 13 beschrieben ist (Abb.1).

Es stellte sich heraus, daß die bisherige Argonreinigung nicht mehr genügte. Von der Verwendung eines Kupferkathalysators waren wir abgekommen, da er zwar in frischem Zustand Sauerstoff sehr gut bindet, jedoch sehr oft regeneriert werden muß. Ein vollbefriedigendes Ergebnis wurde erzielt, indem das durch ein Natrium-Kalium-Eutektikum vorgereinigte Argon durch flüssiges Magnesium bei 660°C geleitet wurde. Fast dieselbe Wirkung erzielte aber dann ein Gemisch aus Magnesiumpulver, Calciumspänen und etwas Natrium, das bei etwa 300°C gehalten wurde. Diese Vorrichtung, die weniger anfällig war als flüssiges Magnesium, ist auf Seite 15 beschrieben.

Bei Supremaxglas wurde die Reaktion durch Zertrümmern des dünnwandigen Bodens des Glaseinsatzes eingeleitet, so daß das erste Metall in den Becher mit der zweiten Komponente fließen konnte. Bei Magnesium war dies natürlich nicht mehr möglich. Versuche, derartige Einsätze aus einer keramischen Masse selbst zu brennen, die keine Silikate und SiO_2 enthielt, waren nicht erfolgreich. Als einfachste Lösung bot sich dann die Verwendung von aus Eisen gedrehten Einsätzen an, die im Boden eine genügend große Ausfluß-Öffnung hatten. Zum Verschluß dieser Öffnung wurden kreisförmige Kohleplättchen verwendet, die einfach von einem Graphitstab abgesägt und gut in die Öffnung eingepaßt wurden. Da flüssiges Magnesium weder mit Kohlenstoff noch mit Eisen reagiert, konnten nun auch Systeme gemessen werden, deren zweite Komponente in Eisen löslich ist, wenn das zweite Metall immer im Degussitbecher untergebracht wurde und das Magnesium immer im Eiseneinsatz. Die Reaktion ließ sich einleiten, indem mit Hilfe des Degussitstabes das Kohleplättchen zerbrochen oder herausgedrückt wurde. Zusammenfassend wurden bei 700°C folgende Testversuche gemacht:

- 1) Oxydationsschutzrohr aus Eisen; Zirkonerde-Tiegel mit Zinn gefüllt, Eichheizung (Spirale).

Test: Eigenschaften des Eisenrohres und des Tiegels.

Ergebnis: Gleichgewichtseinstellung bei positiveren Werten des Differentialthermoelementes als bei Glas. Eichmessung verläuft normal, k um 7% kleiner, Wasserwert um ca. 15% größer.

- 2) Schutzrohr aus Eisen, Zirkonerde-Tiegel mit Magnesium gefüllt, Stab aus Degussit.

Test: Reaktionen des Mg mit Tiegel, Rohr und Schutzgas.

Ergebnis: keine Reaktionen, Magnesium bleibt sauber bei doppelt gereinigtem Argon.

- 3) Wie 2) Tiegel aber mit Eiseneinsatz und Kohlestopfen, im Einsatz und im Tiegel Magnesium.

Test: Reaktionen des Mg mit dem Einsatz und dem Kohlestopfen.

Ergebnis: Beim Durchstoßen des Stopfens und Zusammenfließen keine die Messung beeinflussenden Wärmetönungen.

Aus Versuch 1) ergibt sich eine Wärmeaustauschkonstante von etwa $(0,112) \frac{W}{\mu V}$, das sind 6% mehr als früher und zeigt die etwas größere Wärmeableitung. Die Zunahme des Wasserwertes läßt sich durch die größere Masse erklären, die sich durch die neuen Materialien im Kalorimeter ergibt. Der Degussitbecher bringt eine Zunahme des Wasserwertes um etwa 0,4 Joule/ μV , also 9%, der Eiseneinsatz um 2 bis 3%.

Zu den Eichmessungen: Da es nicht möglich ist, aus Degussit-Rohr eine Eichspirale zu fertigen, wie wir sie bei Supremax- und Quarzglas verwendeten, wurden die Eichmessungen weiterhin mit der Eichheizung in der Glasspirale ausgeführt. Als Metall wurde jeweils die zweite Komponente des Systems verwendet. Wegen der sehr ähnlichen spezifischen Wärmen in den meisten Metallen erübrigte sich eine Korrektur für die Legierung. Ein anderer Faktor ist aber entscheidender: Der Degussitstab hatte ein größeres Gewicht als die Glas-Spirale und außerdem hat Degussit Al 23 eine größere spezifische Wärme und größere Wärmeleitfähigkeit als Glas. Die Korrektur der Wasserwerte betrug hier + 0,072 Joule/ μV , bei einem Wasserwert von 5,30 Joule/ μV also 1,3%.

Zur Sicherheit wurden auch noch Wasserwerte mit einer stabförmigen Eichheizung gemacht, wie wir sie auf Seite 18 beschrieben haben. Der Stab war hier aus Phythagorasmasse, die ähnliches Gewicht und ähnliche spezifische Wärme hat wie Degussit, so daß für diese Wasserwerte keine Korrekturen nötig waren.

Wir verwendeten stets "Magnesium in Stangen" von MERCK.

b) Das System Magnesium - Blei

Die Mischungswärme wurde bei 702°C gemessen. Es wurde verwendet Blei rein, silberfrei, Blech 0,4mm von RIEDEL de HAËN. Das Bleiblech wurde wegen der stark verschmutzten Oberfläche in kleine Blöckchen umgegossen, Die Messungen wurden ausgeführt mit jeweils 0,15 g-Atom Legierung. Als mittlerer Wasserwert ergab sich:

$W = 5,38 \text{ Joule}/\mu\text{V}$ (mit der Korrektur versehen). Da Blei ebenfalls in Eisen unlöslich ist, befand sich das Blei stets oben im Eiseneinsatz und das Magnesium unten im Becher. Wegen der viel größeren Dichte des Bleis trat nach dem Durchstoßen schnell eine gute Durchmischung auf. Die Gefahr der Entmischung durch Schwerkraft besteht bei Systemen mit stark exothermen Reaktionswärme nicht.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Da bei diesem System die Mischungswärme einen einfacheren Verlauf hat, als die $\{$ -Kurve, wurde für die erstere eine Näherungsfunktion angegeben. Der eigenartige Verlauf der $H^M(x)$ -Kurve ließ leider eine geschlossene Darstellung mit einer im ganzen Bereich gültigen Funktion $f(x)$ nicht zu. Als beste Lösung erschien uns daher die Aufteilung in drei Gebiete: Gebiet 1 und 3 mit linearem Abfall der Mischungswärme mit der Konzentration an den Rändern und Gebiet 2 in der Umgebung von $x=0,333$, wo $H^M(x)$ als Funktion 3. Grades dargestellt wird. Es wurde dabei wie folgt vorgegangen. Alle Punkte auf der Pb- bzw. auf der Mg-Seite, die noch einen linearen Verlauf von H^M andeuteten, wurden zusammengefaßt und durch eine durch den Punkt $x=1$ bzw. $x=0$ gehende Gerade angenähert. Dann wurden an Hand der graphischen Darstellung die Stellen bestimmt, an denen der geradlinige Verlauf in einen gekrümmten übergehen sollte. Für die Funktion 3. Grades, die den Übergang zwischen der Geraden der Pb-Seite und jener der Mg-Seite besorgen sollte, wurden vier Bedingungen aufgestellt, nämlich die Gleichheit des Wertes von $f(x)$ und des Wertes der ersten Ableitung der Geraden und der Funktion $f(x)$ an der jeweiligen Übergangsstelle. Dadurch ist die Funktion eindeutig bestimmt. Die Rechnung wurde mit verschiedenen Lagen der Übergangsstellen durchgeführt und die Lösung von $f(x)$, die das Maximum von

$H^M(x)$ am besten wiedergibt, ausgewählt. Es zeigte sich, daß der Spielraum der brauchbaren Lösungen gar nicht sehr groß war. Bei diesem Verfahren verläuft die $H^M(x)$ -Kurve stetig, die partiellen Mischungswärmen weisen aber an den Übergangsstellen Knicke auf. Aus Abb.22 sieht man jedoch deutlich, daß eine Tendenz zum stetigen Übergang besteht, und also das Verfahren eine befriedigende Näherung darstellt. Bei dem System Magnesium-Zinn ist der lineare Bereich von H^M noch ausgedehnter. Dort ist eine Übersicht über alle angewendeten Verfahren gegeben. Die Werte δH des mittleren Gebietes in Tabelle 17 stellen also nicht unbedingt die Meßfehler dar, sondern lediglich die Abweichungen der Näherungskurve von den Punkten.

Die Mischungswärme als Funktion der Zusammensetzung stellt sich analytisch wie folgt dar:

$$\begin{aligned} 0 \leq x \leq 0,15 & \quad -H^M = 32\,792\,x ; \quad -H_{Pb} = 32792 ; \quad H_{Mg} = 0 \\ 0,15 \leq x \leq 0,60 & \quad -H^M = -2887 + 69067\,x - 120915\,x^2 + 52440\,x^3 ; \\ 0,60 \leq x \leq 1,0 & \quad -H^M = 15852(1-x) ; \quad H_{Pb} = 0 ; \quad -H_{Mg} = 15852 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0 \leq x \leq 0,15 & \quad -\xi = \frac{32792}{1-x} ; \\ 0,15 \leq x \leq 0,60 & \quad -\xi = H^M / (1-x)x ; \quad -H_{Pb} = 2887 - 96085\,x^2 - 104880\,x^3 \\ & \quad -H_{Mg} = 66180 - 242830\,x + 61235\,x^2 - 104880\,x^3 \\ 0,60 \leq x \leq 1,0 & \quad -\xi = \frac{15852}{1-x} ; \end{aligned}$$

Es ist sehr bemerkenswert, daß sich die beiden Geraden für $H^M(x)$ an der Stelle $x_0=0,326$ schneiden, was innerhalb der Meßgenauigkeit der Zusammensetzung Mg_2Pb entspricht ($x=0,333$). Das Maximum der Mischungswärme ist etwas nach der Bleiseite verschoben, das Maximum der ξ -Kurve etwas nach der Magnesium-Seite hin.

Tabelle 17

Meßergebnisse im System Magnesium - Blei bei 702°C

Nr.	x	$-H^M$	$-\xi$	δH
1	0,0571	19330	35903	+ 61
2	0,1001	3222	35759	- 60
3	0,1499	4798	37653	-117
4	0,2000	6217	38852	-282
5	0,2503	7662	40829	+ 17
6	0,3000	8468	40328	+ 97
7	0,3296	8824	39935	+202
8	0,3602	9027	38659	+273
9	0,3999	8951	37297	+205
10	0,4402	8464	34347	- 91
11	0,5001	7772	31089	-199
12	0,6000	6442	26846	+ 89
13	0,6885	4933	22997	-137
14	0,7990	3157	19659	- 35
15	0,9004	1512	16829	- 67

Tabelle 18

Ausgeglichene Werte für Magnesium-Blei

x	$-H^M$	$-\xi$	$-H_{Mg}$	$-H_{Pb}$
0,0	0	32792	0	32792
0,1	3279	36433	0	32792
0,2	6508	40675	310	31304
0,3	8367	39842	5164	15842
0,4	8750	36458	9746	7254
0,5	7970	31704	14239	2724
0,6	6341	26421	15852	0
0,7	4756	22647	15852	0
0,8	3170	19812	15852	0
0,9	1585	17610	15852	0
1,0	0	15852	15852	0

(Joule/g-Atom)

Vergleich mit Literaturwerten

Direkte kalorimetrische Messungen der Mischungswärme liegen nur von KAWAKAMI (-12-) vor. Seine Ergebnisse bei 800°C liegen um 10% bis 20% negativer als unsere eigenen. Einen dem unsrigen sehr ähnlichen Kurvenverlauf für $H^{\text{M}}(\text{x})$ geben SEITH und KUBASCHEWSKI (-30-) an. Ihr Minimum ist aber um 1 kJ negativer als unseres (10%) und deckt sich mit 2 Meßpunkten KAWAKAMIs. Diese Autoren haben den Wärmeinhalt der Legierungen zwischen 860° und Zimmertemperatur gemessen und außerdem die Bildungswärme der Legierungen bei Zimmertemperatur. Aus der Differenz errechneten sie die Mischungswärme. Im Minimum etwas zu positive Werte geben WAGNER und E. (-31-) auf Grund von EMK-Messungen an. Auf der Magnesium-Seite deckt sich die Kurve mit der unsrigen, auf der Blei-Seite mit der von SEITH. Sie haben bei der Auswertung allerdings reguläre Lösung vorausgesetzt, was bei diesem System sicher nicht der Fall ist. In neuerer Zeit haben SCHMAHL und SIEBEN (-32-) Dampfdruckmessungen mit einer Mitführmethode ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind aber auf der Blei-Seite wesentlich negativer als alle bisher besprochenen Werte. Auf der Magnesium-Seite decken sie sich etwa mit KAWAKAMI. Der von LANTRATOV (-42-) angegebene Verlauf der Mischungswärme auf Grund von EMK-Messungen zeigt ein um 800 Joule zu negatives Maximum bei 38 Atom-% Mg. Auf der bleireichen Seite sind die Abweichungen allerdings doppelt so groß. In Abb. 20 sind alle Literaturwerte eingezeichnet.

In dem System Mg-Pb wurden noch andere physikalische Größen in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht, die in Abb. 22 dargestellt sind:

Die Ergebnisse von ROLL und MOTZ (-33-) für den spezifischen elektrischen Widerstand zwischen 600°C und 900°C lassen sich kurz zusammenfassen:

- 1) Der Widerstand der Schmelze durchläuft bei der Konzentration der festen Verbindung Mg_2Pb ein Maximum.
- 2) Das Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur zur Komponente mit dem höheren Widerstand; die Widerstandsüberhöhung bei 33% wird vermindert.

Abb. 20

Mg - Pb

Mischungswärme und ξ -Kurve

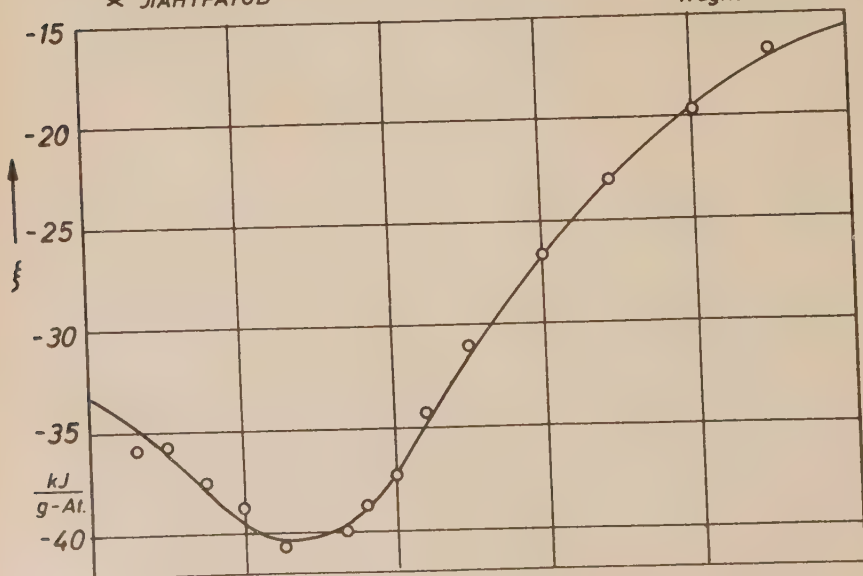
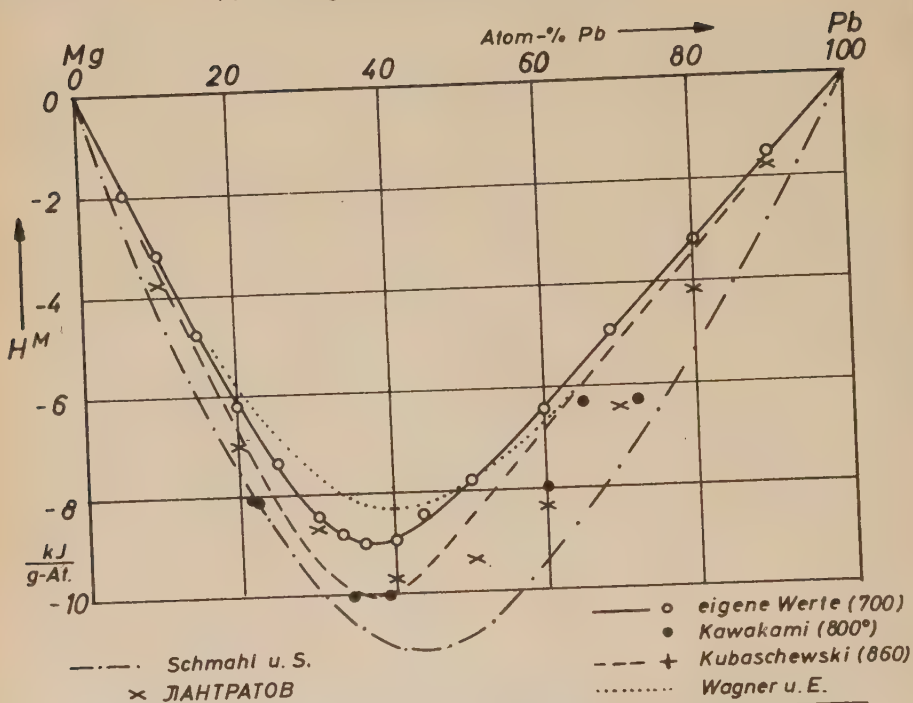


Abb.21

Mg - Pb
Partielle Mischungswärmen (702°C)

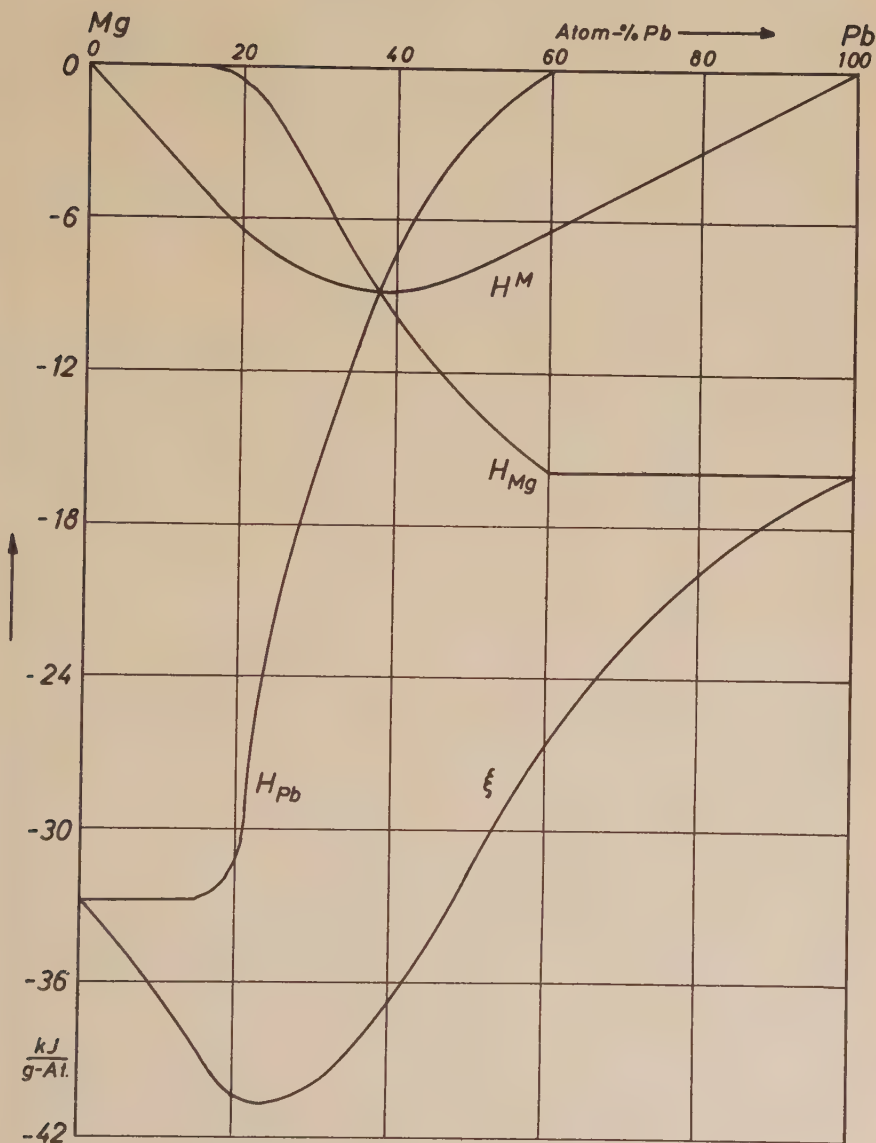
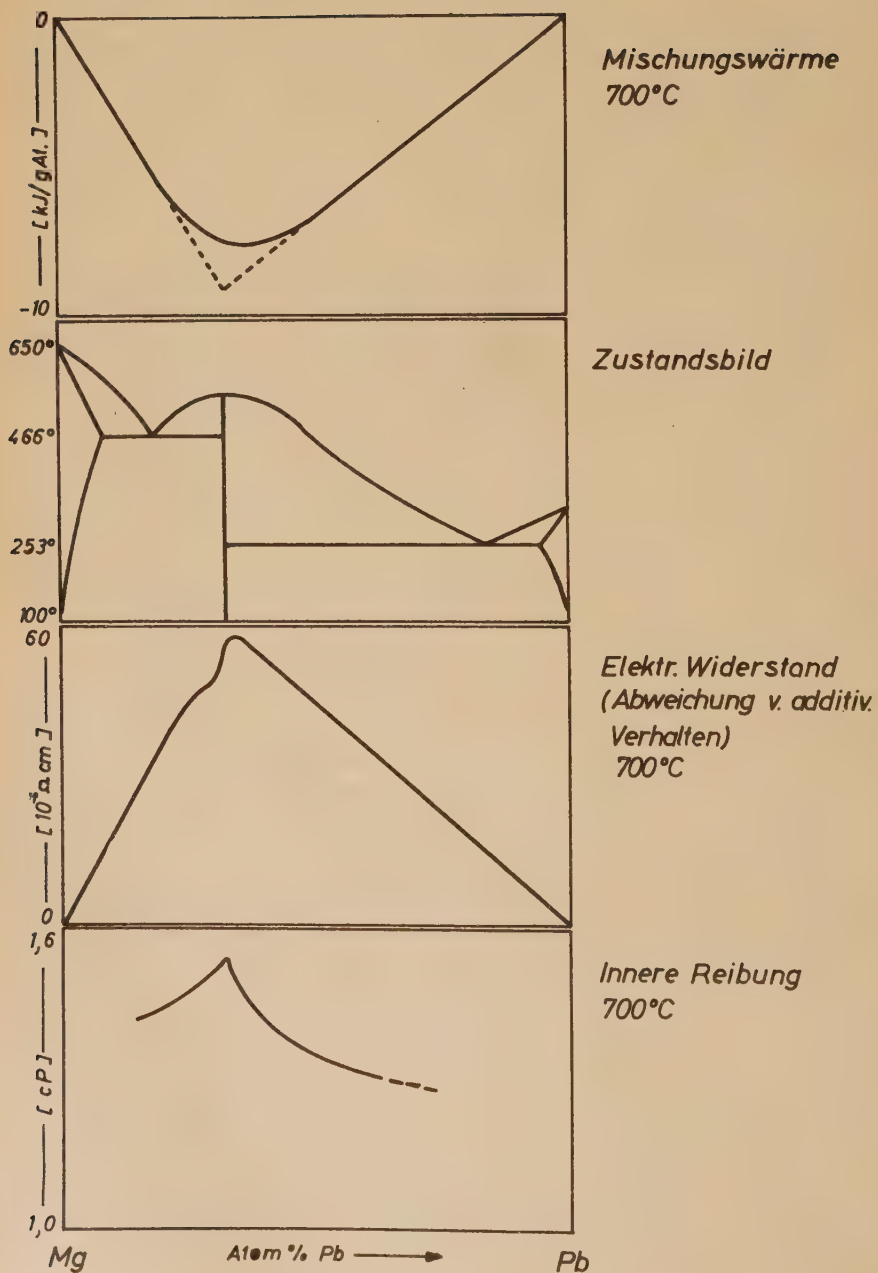


Abb. 22

Mg-Pb



- 3) $d\eta/dT$ hat bei 33% ein Minimum, das bei höheren Temperaturen kleiner wird.

Die innere Reibung und Aktivierungsenergie wurden von zwei Autoren bestimmt:

GEBHARDT (-34-) fand zwischen 700°C und 900°C , daß die innere Reibung bei 33,3% ein Maximum hat das sich bei steigenden Temperaturen zu magnesiumreicheren Konzentrationen verlagert und dabei abnimmt. Die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens hat ebenfalls bei 33,3% ein Maximum. KNAPPWOST und HÖRZ (-35-) erhielten mit der gleichen Methode des schwingenden Zylinders ähnliche Ergebnisse wie Gebhardt; die Absolutwerte liegen allerdings etwas höher. Die Verschiebung des Maximums können sie im Gegensatz zu GEBHARDT nicht bestätigen. Die Abnahme des Maximums mit steigender Temperatur beruht nach KNAPPWOST auf dem exponentiellen Abfall der Viskosität mit der Temperaturerhöhung. Das Mischungsvolumen der Mg_2Pb Legierung beträgt nach -36- und -37- bei 777°C : $V^{\text{M}} = 0,017\text{ccm}$.

d) Das System Magnesium - Zinn

Da die intermetallische Phase bis 778°C beständig ist, wurde die Mischungswärme bei 800°C gemessen. Das zweite Metall war Zinn in Stangen, chem. rein, von MERCK. Es wurden jeweils 0,15 g-Atom Legierung zur Messung verwendet. Als mittlerer Wasserwert ergab sich: $W = 4,96 \text{ Joule}/\mu\text{V}$. Eisen ist in flüssigem Zinn löslich. Aus diesem Grunde mußte das Zinn immer unten im Tiegel untergebracht werden. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 19 wiedergegeben. Wie bei Magnesium-Blei wurden nicht die ξ -Werte sondern die H^{M} -Werte ausgeglichen, da der Verlauf der Mischungswärme noch stärker ausgeprägt die Tendenz zum linearen Abfall zeigt. In der nachfolgenden Übersicht sind die Versuche, die ξ -Kurve mit einer Funktion auszugleichen, zusammengestellt. Das Ausgleichsverfahren mit Kugelfunktionen wurde auf Seite 26 eingehend besprochen. Weder dieses noch das Newtonsche Verfahren mit einer Gleichung 4. Grades waren befriedigend. Auch eine Funktion 5. Grades, bei der die charakteristischen Eigenschaften der ξ -Kurve vorgegeben wurden,

führte zu keinem vollen Erfolg. Die Funktionen 1) und 2) der Übersicht sind in Abb.6 graphisch wiedergegeben.

ÜBERSICHT über verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung einer Ausgleichsfunktion für die Meßwerte von Mg-Sn.

Ausgleich der ξ -Kurve

1) Ausgleichsrechnung mit Kugelfunktionen. (Abb.6)

Erläuterung des Verfahrens siehe Seite 26.

$$Y = 49822 - 20317 P_1 - 9754 P_2 + 12695 P_3 - 6056 P_4 - 7285 P_5$$

2) Normale Ausgleichsrechnung (Newton).

Die Funktion ist in Abb.6 punktiert eingezeichnet. Sie ergibt ein zu flaches Minimum und stimmt nur auf der Zinnseite gut mit den Punkten überein.

$$Y = 52686 + 101087x + 195640 x^2 - 36093 x^3 + 105354 x^4$$

3) Polynom 5. Grades mit 6 vorgegebenen Bedingungen.

Die Anfangsstücke und das Minimum werden richtig wiedergegeben, aber zwischen 0,4 und 0,7 sind die Werte zu hoch.

$$\begin{aligned} \text{Gegeben: } & Y(0) \quad ; \quad Y(1) \quad ; \quad Y(0,33) \quad ; \\ & Y'(0) \quad ; \quad Y'(1) \quad ; \quad Y'(0,33)=0 \quad ; \end{aligned}$$

$$Y = 52686 + 52686x + 321600 x^2 - 1380000 x^3 + 1430600 x^4 - 450178 x^5 ;$$

Ausgleich der Mischungswärme

4) Aufschneiden beim Schnittpunkt der Randgeraden, denen eine Exponentialfunktion überlagert wird.

(Der Übergang beim Schnittpunkt wird als stetig gefordert.)

Der Krümmungsradius beim Minimum wird zu klein; außerdem nimmt die e-Funktion an den Rändern zwar sehr kleine Werte an, verschwindet aber nicht. ξ wird also für $x(1-x)=0$ unendlich groß.

5) Aufteilung in drei Gebiete mit stetigen Übergängen.

Randgebiet a) und c): Gerader Teil von $H^M(x)$

Mittelgebiet b): Funktion 3. Grades, die durch die Randbedingungen bestimmt ist.

Diese Auswertung wurde verwendet, der Rechenvorgang ist bei

Magnesium-Blei angegeben.

Wir wählten als beste Lösung die folgenden Funktionen:

$$\begin{aligned}
 0 \leq x \leq 0,2467 \quad & -H^M = 52686 \, x \quad ; \quad H_{Mg} = 0 \quad ; \quad -H_{Sn} = 52686 \\
 & -f = 52686/(1-x) \\
 0,2467 \leq x \leq 0,5255: & H^M = -21913 + 250145x - 520603 \, x^2 + 325445 \, x^3 \\
 & -H_{Mg} = 2282232 - 1041206x + 1496938 \, x^2 - 651290 \, x^3 \\
 & -H_{Sn} = -21913 + 520603 \, x^2 - 651290 \, x^3 \\
 & -f = H(x)/x(1-x) \\
 0,5255 \leq x \leq 1,0 \quad & -H^M = 27394 (1-x); -H_{Mg} = 27394 \quad ; \quad H_{Sn} = 0 \\
 & -f = 27394/x
 \end{aligned}$$

Die äquidistanten Werte der Tabelle 20 sind mit diesen Funktionen berechnet. Die Spalte δH stellt die Unterschiede zwischen den Meßpunkten und der Funktion dar. Wieder würden sich die beiden linearen Funktionen etwa bei der Konzentration 34% schneiden, entsprechend der Verbindung Mg_2Sn .

Vergleich mit Literaturwerten.

Es liegen nur die kalorimetrischen Messungen von KAWAKAMI bei $800^\circ C$ vor. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist überraschend gut und wahrscheinlich nur durch die sehr hohen Werte bedingt.

Die innere Reibung und Dichte der Legierungen haben GEBHARDT und Mitarbeiter (-38-) zwischen $800^\circ C$ und $1000^\circ C$ bestimmt. Sie fanden ein Maximum bei 33,3%, das bei höheren Temperaturen abgebaut wird und sich etwas zur Magnesium-Seite verlagert.

Tabelle 19

Meßergebnisse im System Mg-Sn bei 800°C

Nr.	x	$-H^M$	$-\xi$	δH
1	0,1004	5184	55628	-106
2	0,1498	7843	61580	- 49
3	0,2005	10719	66868	+156
4	0,2501	12781	68145	-394
5	0,2993	14849	70736	-208
6	0,3521	15667	68670	-153
7	0,3693	15261	65521	-595
8	0,4000	15329	63868	-338
9	0,4504	14706	59408	-172
10	0,4922	13922	55700	+ 29
11	0,5092	12731	50943	+265
12	0,6000	11024	45933	+ 66
13	0,7001	8156	38845	- 59
14	0,8001	5508	34440	+ 32
15	0,9001	2698	30008	- 39

Tabelle 20

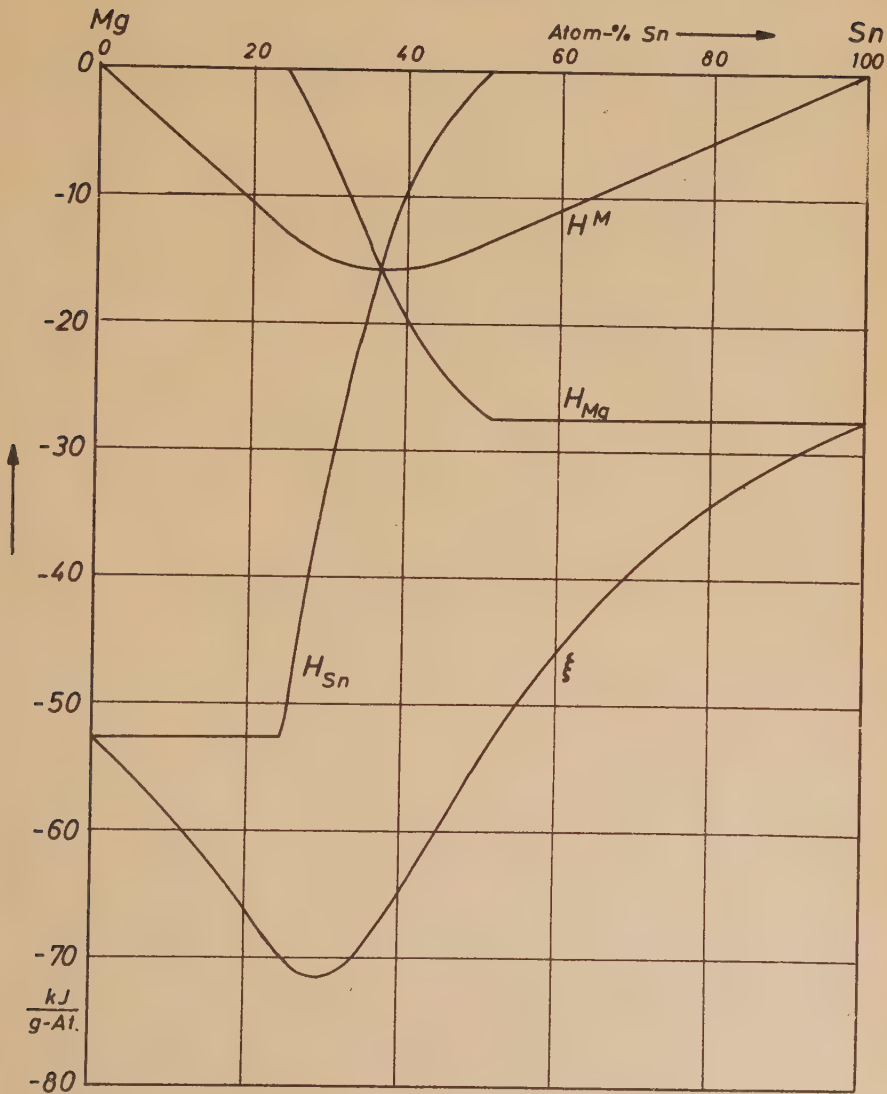
Ausgeglichene Werte für Mg-Sn

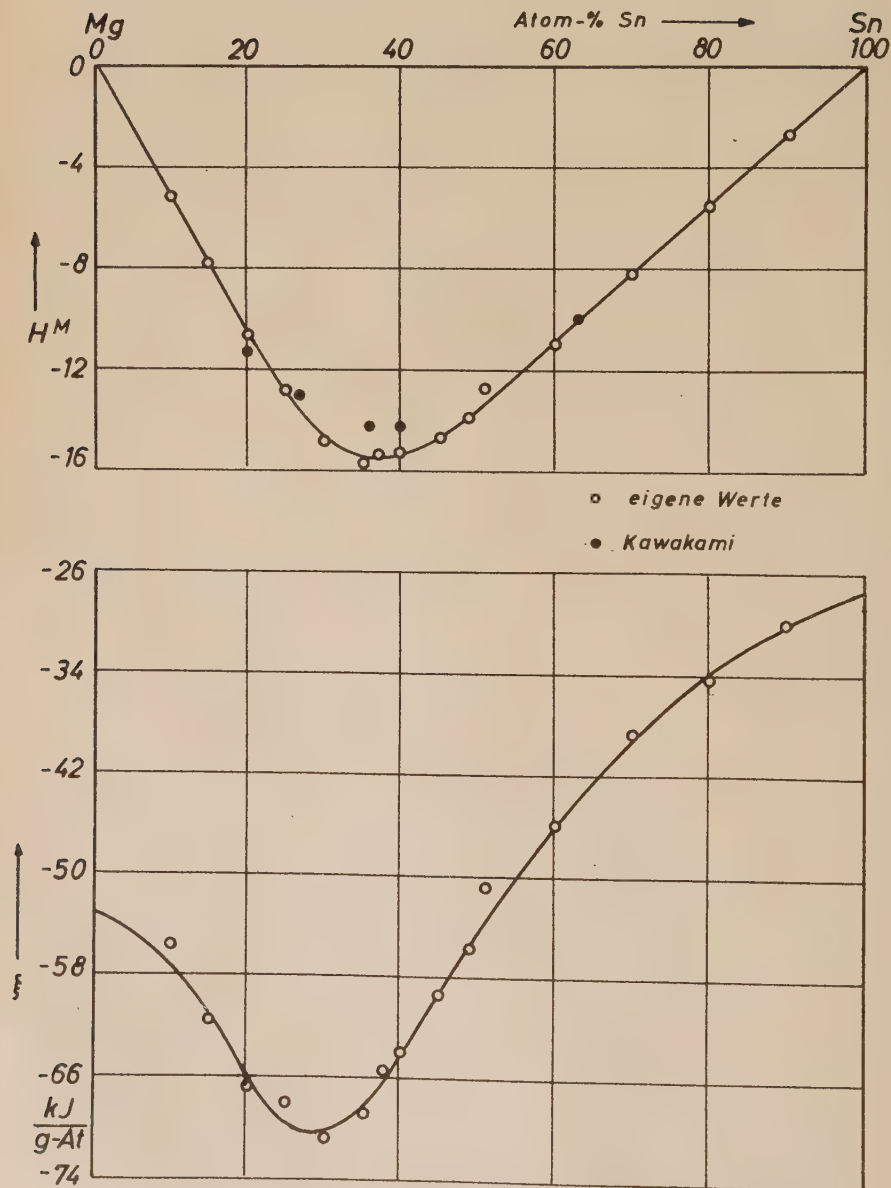
x	$-H^M$	$-\xi$	$-H_{Mg}$	$-H_{Sn}$
0,0	0	52686	0	52686
0,1	5269	58544	0	52686
0,2	10537	65856	0	52686
0,3	15063	71728	7367	33022
0,4	15677	65320	19725	9604
0,5	13689	54756	26874	506
0,6	10958	45658	27394	0
0,7	8218	39133	27394	0
0,8	5479	34243	27394	0
0,9	2739	30433	27394	0
1,0	0	27394	27394	0

(Joule/g-Atom)

Abb.23

Mg - Sn
Partielle Mischungswärmen
(800°C)



Mischungswärme und ξ -Kurve

d) Das System Magnesium - Zink

Nachdem wir nun die meßtechnische Beherrschung des Magnesiums durch die beiden vorangegangenen Systeme unter Beweis gestellt hatten, sollten zum Abschluß die beiden Systeme Mg-Zn und Mg-Al behandelt werden, da sich hier aufschlußreiche Parallelen zu den Aluminium-Systemen ergeben müßten. Die Streuungen in beiden Systemen sind größer als gewöhnlich, doch wurde dem durch eine erhöhte Anzahl von Meßpunkten Rechnung getragen.

Die Messungen wurden ausgeführt bei 702°C. Zur Verwendung kam Zink in Stangen, rein, arsenfrei von RIEDEL de HAEN. Die Hauptperiode der Messungen war häufig sehr ausgedehnt, was darauf schließen läßt, daß der Ablauf der Reaktion durch nicht reagierende Beimengungen behindert wurde. Als mittlerer Wasserwert ergab sich: $W = 5,74 \text{ Joule}/\mu\text{V}$ ($K = 0,1208 \text{ Watt}/\mu\text{V}$). Zur Messung wurden jeweils 0,3 g-Atom Legierung verwendet. Da Eisen vom Zink angegriffen wird, mußte wieder stets das Magnesium im Eiseinsatz untergebracht werden. Trotz kräftigen Schüttelns nach dem Durchstoßen des Kohleplättchens blieben manchmal Reste vom Magnesium im Einsatz hängen. Sie konnten aber nach dem Ausbau der Probe jeweils zurückgewogen werden. Der Degussitstab wurde während der ganzen Messung auf und ab bewegt, da eine stärkere Rührwirkung wünschenswert war. Zur Kontrolle wurden auch mit zwei Proben intermediäre Mischungswärmen gemessen, indem zu den Legierungen noch einmal Magnesium zugegeben wurde.

Betrachtet man die ξ -Werte, so fällt auf, daß die Streuungen auf der zinkreichen Seite etwas zunehmen. Zu den Gründen für die Streuung läßt sich folgendes sagen: Die Reaktionswärmen von Magnesium mit Sauerstoff, Silizium und Stickstoff sind so groß, daß bereits unwägbare Mengen dieser Stoffe, die im Zink enthalten sein könnten, meßbare Nebeneffekte verursachen können. Solche kleinen Mengen sind natürlich ungleichmäßig in den einzelnen Einwaagen vorhanden. (Systematische Fehler sind durch intermediäre Messungen ausgeschlossen.) Die Reste von Zinkoxyd, die sicherlich an dem

eingewogen Zink vorhanden sind, können von Magnesium bei der Mischung reduziert werden. Eine nicht immer vollkommene Durchmischung ist auch nicht auszuschließen; außerdem wirken sich die Nebeneffekte natürlich stärker aus, je kleiner die Mischungswärme ist. Wichtig ist die Tatsache, daß alle diese Effekte keine Absolutfehler erzeugen.

Wir haben die ξ -Werte bis 80 Atom-% Zink durch eine lineare Funktion ausgeglichen. Die Streuungen betragen maximal $\pm 7\%$. Wegen der großen Zahl von Meßpunkten ist die ξ -Kurve trotzdem ziemlich genau festgelegt. Es wäre möglich, daß die Kurve zwischen 80% und 100% Zink nach oben oder unten abbiegt, so daß hier eine kleine Unsicherheit besteht. Der Randwert bei $x=1$ beträgt 30,4 kJ/g-Atom. Diesen Wert hat SCHÖFFL (-28-) aus der Lösungswärme fester Magnesiumlegierungen in flüssigem Zink zu 32,0 kJ/g-Atom berechnet. Schöffl benutzte für seine Rechnung jedoch die auf die Versuchsbedingungen extrapolierte Schmelzwärme von Magnesium, deren Wert nur sehr ungenau ist. Der Randwert kann also nicht unbedingt zur Stützung des geradlinigen Verlaufes zwischen 80 und 100% Zn herangezogen werden. Trotzdem wollen wir die Möglichkeit eines Abbiegens der Kurve außer acht lassen.

Wir erhielten durch Ausgleichsrechnung:

$$\begin{aligned} -\xi &= 17\,496 + 12\,901\,x \\ -H^M &= 17\,496\,x - 4\,595\,x^2 - 12\,901\,x^3 \\ -H_{Mg} &= 4\,595\,x^2 + 25\,802\,x^3 \\ -H_{Zn} &= (1-x)^2 (47\,496 + 25\,802\,x) \end{aligned}$$

Ausgeglichene äquidistante Werte finden sich in Tabelle 22.

Vergleich mit Literaturwerten.

Es existieren nur die kalorimetrischen Messungen von KAWAKAMI (-12-), sie stimmen auf der Zinkseite und im Minimum mit den unsrigen überein, auf der Magnesiumseite sind sie zu positiv, soweit es sich nicht um Streuungen handelt. WEJNAERTH (-39-) hat Aktivitäten bestimmt. Seine Ergebnisse sind aber unbrauchbar für eine Auswertung auf Mischungswärmen.

Tabelle 21

Meßergebnisse im System Mg-Zn bei 702°C

Nr.	x	$-H^M$	$-\xi$
1	0,0508	842	17500
2	0,1199	2085	19770
3	0,1705	2695	19050
4	0,2533	4124	21800
5	0,2947	4430	21310
6	0,3440	4955	21960
7	0,4067	5255	21800
8	0,4661	5915	23750
9	0,5168	6250	25010
10	0,5666	6067	24770
11	0,6042	6232	26030
12	0,6063	5846	24480
13	0,6195	5740	24330
14	0,6684	5750	25950
15	0,6769	5800	26980
16	0,7053	5155	24800
17	0,7218	5440	27080
18	0,7404	5126	26600
19	0,7952	4700	28830
20	0,8137	4080	26300
21	0,8174	4430	29650
22	0,9059	2266	26600
23	0,9187	2107	28700

Tabelle 22

(Joule/g-Atom)

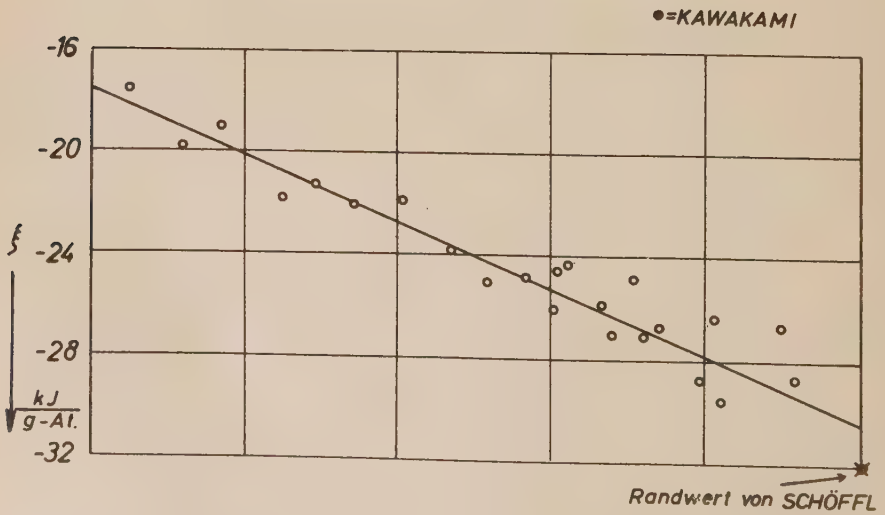
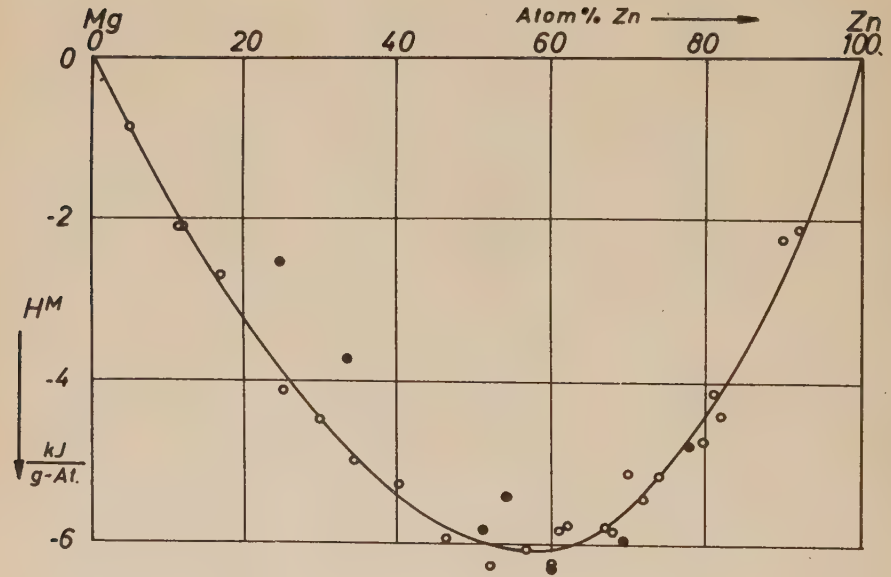
Ausgeglichene Werte für Mg-Zn

x	$-H^M$	$-\xi$	$-H_{Mg}$	$-H_{Zn}$
0,0	0	17500	0	17500
0,1	1691	18790	70	16260
0,2	3212	20080	390	14500
0,3	4487	21370	1110	12370
0,4	5437	22660	2390	10010
0,5	5986	23950	4370	7600
0,6	6057	25240	7230	5280
0,7	5571	26530	11100	3200
0,8	4451	27820	16150	1530
0,9	2620	29110	22530	410
1,0	0	30400	30400	0

Mg - Zn

Abb.25

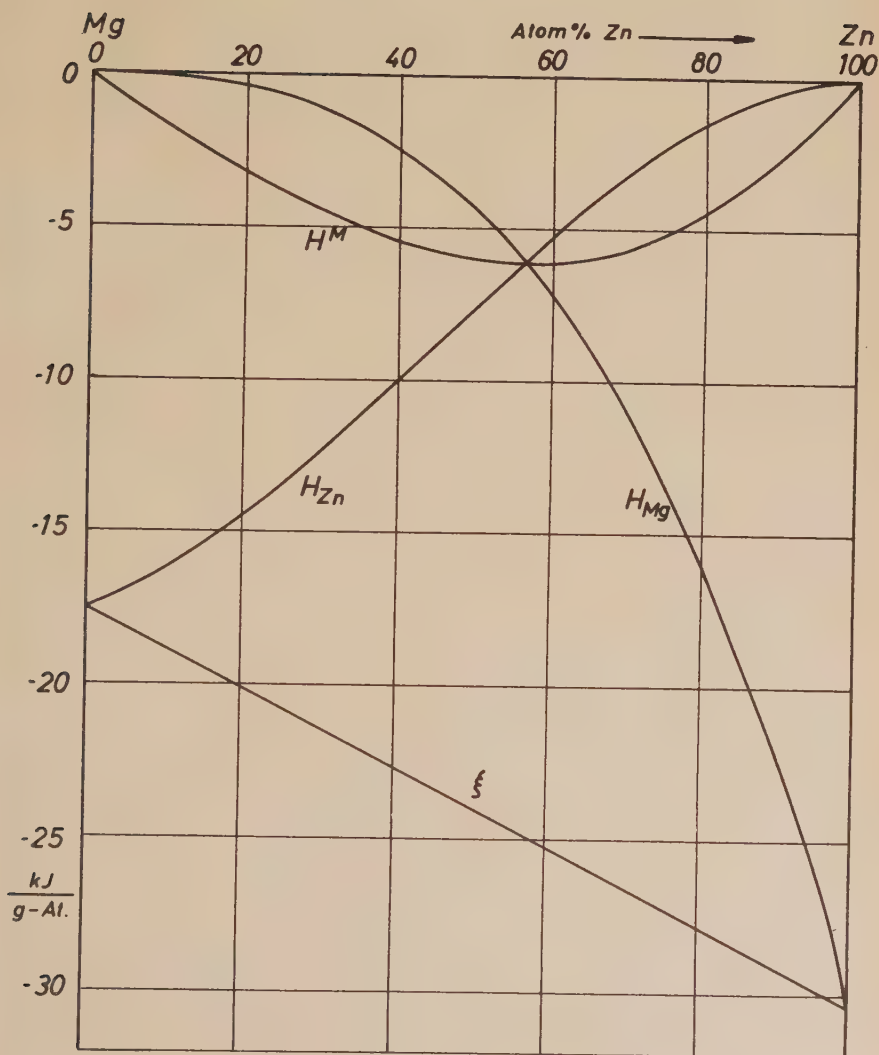
Mischungswärme und ξ -Kurve



Mg - Zn

Abb. 26

Partielle Mischungswärmen (702°C)



Die Bildungswärme der Verbindung Mg Zn_2 haben BLITZ und HOHORST (-40-) und von WARTENBERG (-41-) aus der Lösungswärme in Salzen bestimmt. Als Mittelwert aus diesen Messungen ergibt sich $-17,5 \text{ kJ/g-Atom}$. Da die von uns bestimmte Mischungswärme bei 66% Zn $-5,7 \text{ kJ/g-Atom}$ beträgt, errechnet sich die Schmelzwärme von MgZn_2 zu $L = 19,0 \text{ kJ/g-Atom}$. ROOS (-42-) fand dagegen aus Abkühlungskurven näherungsweise $14,2 \text{ kJ/g-Atom}$. Es ist anzunehmen, daß der Wert von ROOS falsch ist und nicht die Werte der Bildungswärme; der Fehler beträgt 25%.

PELZEL und SAUERWALD (-43-) haben das spezifische Volumen von Mg-Zn-Legierungen mit einer Auftriebsmethode bestimmt. Sie fanden für das Mischungsvolumen in Abhängigkeit von der Konzentration einen linearen Verlauf zwischen 0 und 60 Atom-% Zn, bei etwa 62% ist ein scharfes Minimum, dem ein steiler Anstieg zu Null bei 100% Zn folgt. GEBHARDT und DETTERING (-16-) könnten dagegen bei ihren Viskositätsmessungen zwischen 80 und 100% Zn keine Besonderheiten feststellen. Sie fanden einen normalen Verlauf der Viskositätskurve bei 700°C .

e) Das System Magnesium - Aluminium

Da beide Metalle sehr große Oxydationswärmen haben, verbunden mit einer großen Affinität zu Sauerstoff, ist es nicht so sehr verwunderlich, daß hier etwas größere Streuungen auftreten als sonst. Wegen der Ähnlichkeit beider Metalle ist außerdem die Mischungswärme nicht groß, so daß sich Nebeneffekte umso stärker bemerkbar machen. Wir haben die Mischungswärme bei 702°C bestimmt mit Legierungen von jeweils $0,25\text{-g-Atom}$. Die Reaktion verlief ähnlich langsam, wie bei Mg-Zn, so daß wir teilweise die Flächen-Auswertmethode anwendeten. Als mittlerer Wasserwert ergab sich: $W = 5,33 \text{ Joule}/\mu\text{V}$ (mit der Korrektur für Degussit). Es wurde verwendet: Aluminium in Blöckchen von E. MERCK. In zwei Fällen wurden intermediäre Mischungswärmen bestimmt (Zugabe von Magnesium). Die ξ -Werte haben wir durch eine Gerade angenähert. Die Streuungen betragen maximal $\pm 7\%$. Durch eine leicht

S-förmig gekrümmte Kurve mit 2 Wendepunkten ließen sich die Fehler wesentlich weiter herabdrücken. Da aber ein solcher, an sich nicht sehr wahrscheinlicher Verlauf besserbelegt sein mußte, halten wir an der Geraden fest. Es werden noch Ergänzungsmessungen durchgeführt, die diese Frage endgültig klären sollen. Die Näherungsfunktionen lauten:

$$\begin{aligned} -\xi &= 8\,261 - 838\,x \\ -H^M &= 8\,261\,x - 9099\,x^2 + 838\,x^3 \\ -H_{Mg} &= 9\,099\,x^2 - 1\,676\,x^3 \\ -H_{Al} &= (1-x)^2(8\,261 - 1\,676\,x) \end{aligned}$$

Ihre Wertetabelle in äquidistanten Abständen ist Tabelle 24, der Abb.28 entspricht.

Vergleich mit Literaturwerten

Die direkten kalorimetrischen Messungen von KAWAKAMI (-12-) bei 800°C liefern Werte, die etwa doppelt so groß sind, wie unsere Ergebnisse. Bei allen Aluminiumsystemen fanden wir solche starken Abweichungen bei KAWAKAMI. Sein Minimum von etwa -3,8 kJ/g-At. wird noch von SCHNEIDER und STOLL (-13-) um den Faktor 2 unterboten. Ihre Dampfdruckmessungen (Mitführmethode) liefern ein Minimum von -8,4 kJ/g-Atom bei ca. 40 Atom-% Magnesium. KUBASCHIEWSKI hat schon früher (-44-) auf den unerklärlich großen Unterschied zwischen Mischungs- und Bildungswärme hingewiesen, der sich gemäß diesen beiden Messungen ergibt. Unsere Mischungswärmen zeigen nun, daß die früheren Werte viel zu negativ waren und ergeben jetzt normale Verhältnisse. (SCHÖFFL (-28-) hat Bildungswärmen zwischen -1,5 und -2,7 kJ/g-Atom gefunden.) Wir haben die älteren Werte von KAWAKAMI und SCHNEIDER in einer eigenen Abb.29 mit unseren Werten verglichen.

Es liegen noch Dichtemessungen von PELZEL (-43, 45-) vor, wonach das Mischungsvolumen negativ ist (Volumenkontraktion). Die negativsten Werte findet er bei 37,5 Atom-% (entspricht Al_3Mg_2) und bei 57,5% Mg (entspricht Al_2Mg_3). Da aber in der Nähe dieser Stellen der beiden Verbindungen sowieso jede einfache Funktion, die

Tabelle 23

Meßergebnisse im System Mg-Al bei 702°C)

Nr.	x	$-H^M$	$-\xi$
1	0,0799	632	8580
2	0,1139	814	8065
3	0,1706	1071	7570
4	0,2000	1346	8414
5	0,2504	1481	7890
6	0,2999	1621	7716
7	0,3998	1951	8050
8	0,4995	2020	8077
9	0,5704	2005	8190
10	0,6530	1716	7545
11	0,6652	1898	8358
12	0,7201	1508	7500
13	0,7500	1342	7148
14	0,8001	1127	7045
15	0,8494	954	7450
16	0,9002	734	8170
17	0,9474	371	7450

Tabelle 24

Ausgeglichene Werte für Mg-Al

x	$-H^M$	$-\xi$	$-H_{Mg}$	$-H_{Al}$
0,0	0	8261	0	8260
0,1	736	8177	75	6760
0,2	1295	8093	304	4858
0,3	1682	8010	691	3760
0,4	1902	7926	1241	2793
0,5	1960	7842	2170	2170
0,6	1862	7758	2853	1408
0,7	1611	7674	3925	721
0,8	1215	7591	5179	324
1,0	0	7423	7420	0

Abb. 27

Mg - Al

Mischungswärme und ξ -Kurve

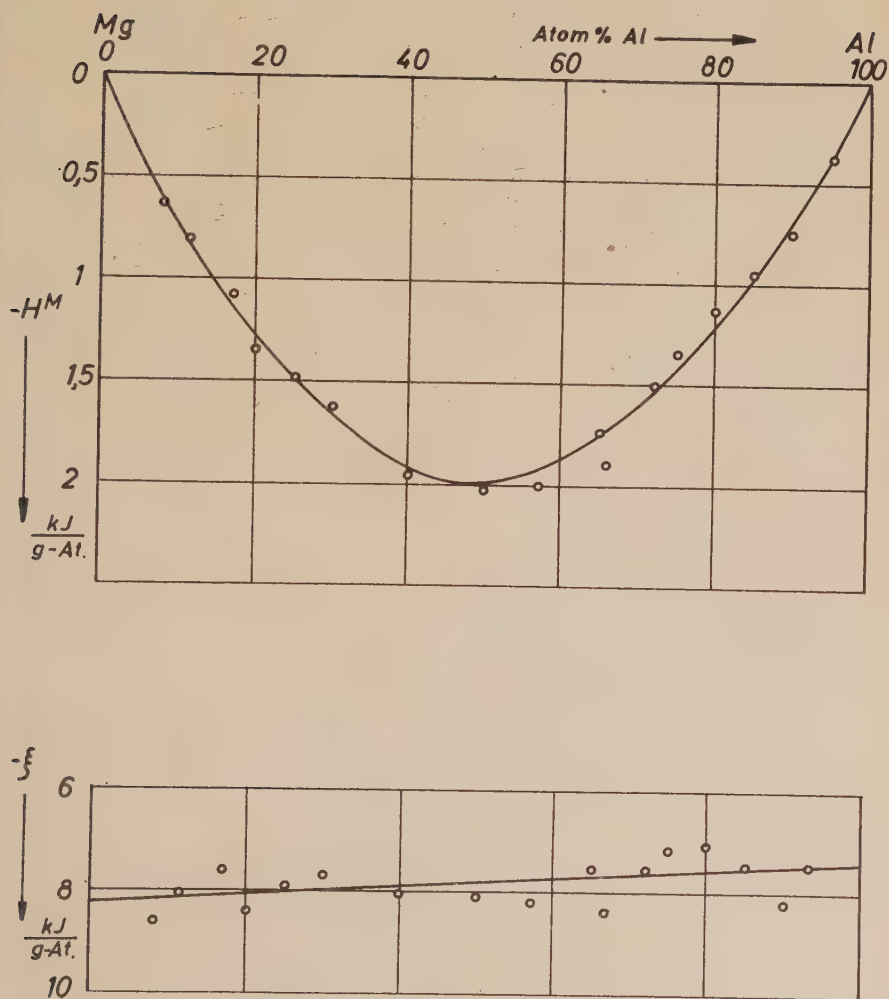


Abb. 28

Mg - Al

Partielle Mischungswärmen (702°C)

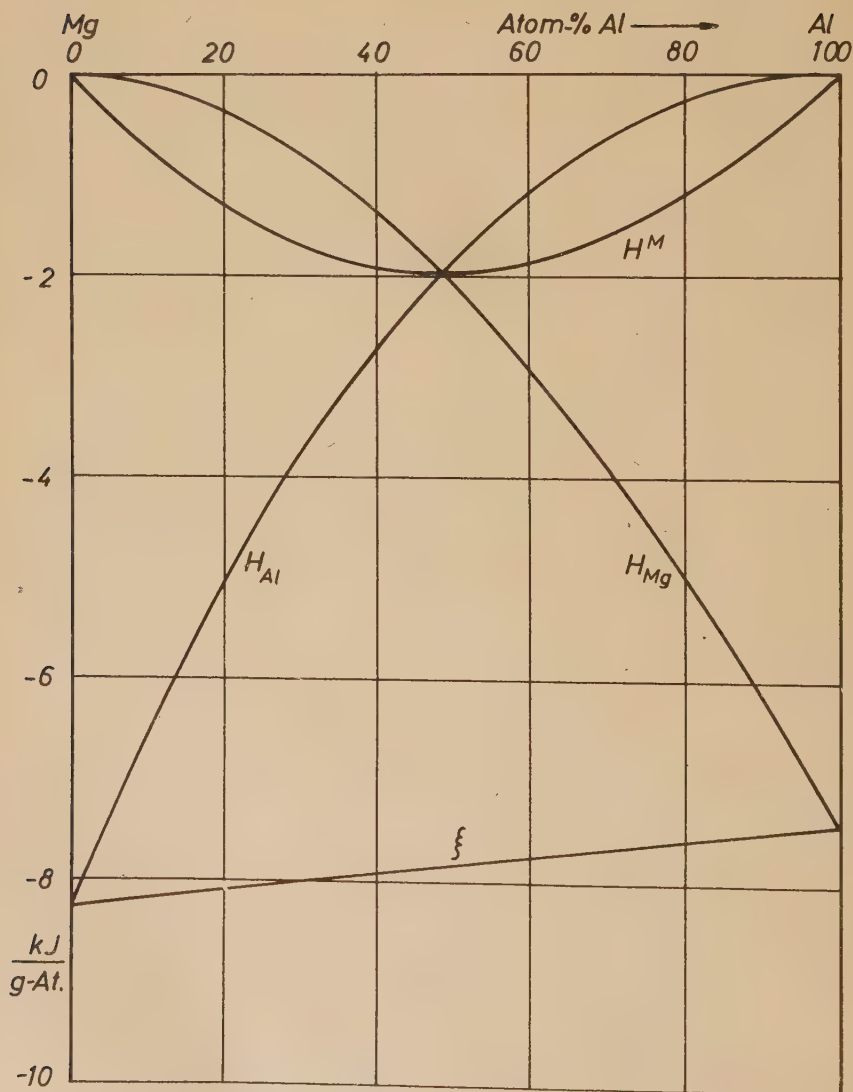
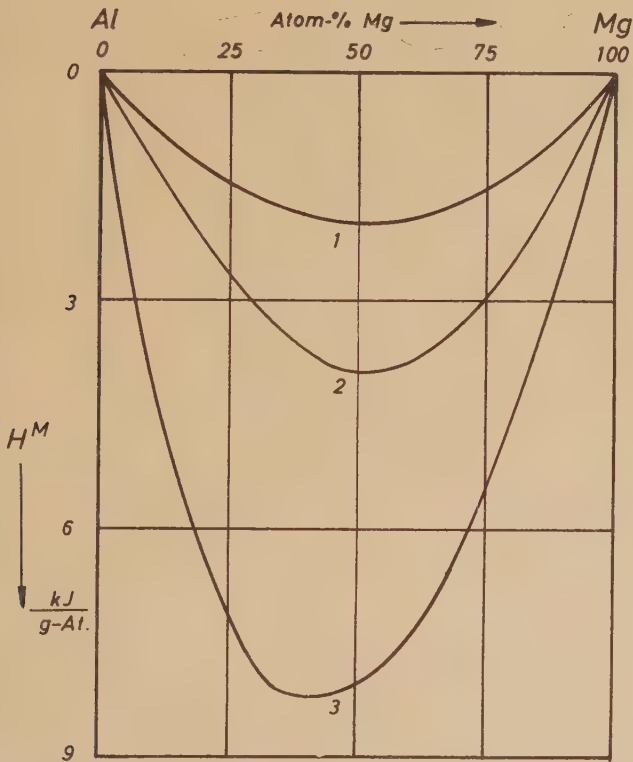


Abb. 29

Literaturvergleich der Mischungswärme von Mg-Al



- 1 diese Arbeit
- 2 Kawakami
- 3 Schneider

am Rande verschwindet, ihr Minimum hat, sagt dies zunächst nicht soviel als bei Mg-Pb und Mg-Sn. PELZEL weist noch darauf hin, daß zwischen flüssiger und fester Legierung nur geringe Dichtenunterschiede bestehen. (gemessen bei 20°, 700° und 800°C). GEBHARDT (-34-) hat zwischen 20 und 45 Atom-% Al Viskositätsmessungen ausgeführt. Er findet in dem sonst normalen Verlauf einen extrem scharfen Zacken in dem Bereich 46 bis 49% Al. Da sich solche Spitzen in der Mischungswärme vorläufig nicht nachweisen lassen, wollen wir darauf nicht weiter eingehen.

f) Diskussion der einzelnen Magnesium-Systeme

Wie bei den Aluminiumsystemen wollen wir im Anschluß an die Meßergebnisse auf die Gestalt und absolute Lage der einzelnen ξ -Kurven eingehen und sie in Zusammenhang bringen mit dem Zustandsbild und anderen physikalischen Eigenschaften. Systematische Betrachtungen folgen dann in Abschnitt IV.

Das System M a g n e s i u m - A l u m i n i u m zeigt nahezu reguläres Verhalten. Die ξ -Kurve verläuft fast waagrecht bei wenig negativen Werten. Da die beiden Partner als Nachbarn in derselben Periode des Periodensystems stehen, ist ein reguläres Verhalten naheliegend, wie es z.B. die Systeme Zn-Cd und Sb-Bi zeigen. Der Unterschied in der Wertigkeit scheint gegenüber der Ähnlichkeit der beiden Metalle Aluminium und Magnesium keine Rolle zu spielen. Die negative Mischungswärme drückt die Tendenz zur Verbindungsbildung aus, d.h. die energetische Bevorzugung der A-B-Bindungen gegenüber den A-A- und B-B-Bindungen. Im festen Zustand liegen dementsprechend neben Gebieten gegenseitiger Löslichkeit bei Randkonzentrationen zwei Mischphasengebiete vor zwischen 40 und 50 Atom-% und zwischen 60 und 73 Atom-% Mg. Die Maxima der Liquiduslinie sind jedoch sehr wenig ausgeprägt und liegen um 200° tiefer als die Schmelzpunkte der Komponenten. Man kann bei Metallen in grober Näherung die Schmelzwärme als proportional der Schmelztemperatur ansehen, so daß aus letzterer auf die ungefähre Stabilität der Bindung geschlossen werden kann.

Dies wird besonders deutlich bei dem System *M a g n e s i u m - Z i n k*. Hier liegen ebenfalls im festen Zustand einige eng begrenzte Mischphasengebiete vor. Das Maximum der Liquiduslinie bei der Zusammensetzung $MgZn_2$ ist jedoch ganz stark hervorgehoben, wenn auch die Aufwölbung sehr breit ist. Wir erwarten schon von daher negativere Mischungsenthalpien als bei *Mg-Al*. Allerdings stehen beide Partner in derselben Gruppe als Nachbarn, was geringe Abweichungen vom regulären Verhalten mit sich bringen sollte. Die ξ -Werte zeigen nun lineare Abhängigkeit von der Konzentration entsprechend dem Modell der "subregulären" Lösung (-46-); dabei sind die Werte negativer als bei *Mg-Al*. Der Unterschied der Randwerte der ξ -Kurve beträgt aber 12 kJ/g-Atom, was zeigt, daß diese Differenz nicht allein durch Unterschiede in der Valenzelektronen-Konzentration erklärt werden kann.

In beiden Systemen wurde das spezifische Volumen der Legierungen bei mehreren Konzentrationen von PELZEL (-45-) bestimmt. Es tritt Volumenkontraktion auf, was gut mit negativer Mischungswärme zu vereinbaren ist. Bei *Mg-Al* sind die Abweichungen fast symmetrisch um 50%, während bei *Mg-Zn* ein scharfes Maximum an der Stelle der Zusammensetzung $MgZn_2$ gefunden wurde. Da aber im ganzen Bereich nur 6 Meßpunkte vorliegen, ist es fraglich, in wie weit die Spitze gerechtfertigt ist. Der auf jeden Falle vorhandene unsymmetrische Verlauf läßt sich vielleicht mit der Neigung der ξ -Kurve in Verbindung bringen, die ebenfalls an der Zinkseite negativere Werte hat.

Im System *M a g n e s i u m - Z i n n* haben wir einen ganz neuen Typ vor uns. Die ξ -Kurve sinkt an der Stelle der Verbindung Mg_2Sn zu einem sehr ausgeprägten Minimum ab und ist in den beiden Ästen links und rechts davon zur x-Achse hin gewölbt. Sie steht also ganz im Zeichen der stabilsten Zusammensetzung Mg_2Sn . In dem Verlauf der Mischungsenthalpie wird dies vielleicht noch deutlicher: Auf der Magnesium- und auf der Zinn-Seite fällt die Mischungswärme linear ab, um erst in dem Gebiet zwischen 25 und 45At.% Zinn merklich davon abzuweichen. Für die partiellen Mischungswärmen bedeutet dies, daß sie an den Rändern konstant sind, und

nur in dem Übergangsgebiet sehr steil abfallen zu Null. (Der Knickpunkt ist natürlich nicht reell, sondern eine Folge der Auswertung; man hat sich einen schnellen, aber stetigen Übergang vorzustellen). Einen solchen, wenn auch nicht so stark ausgeprägten, Verlauf der partiellen Größen hat WAGNER am System Silber-Tellur diskutiert (-11-). Diese schon salzähnlichen Phasen lassen sich wie folgt beschreiben: Das Magnesium gibt in der Schmelze seine zwei Elektronen ab und bildet Kationen, während das Zinn bestrebt ist, Elektronen aufzunehmen und Anionen zu bilden. In dem Gebiet zwischen 0 und 20% Zinn haben wir also in der Schmelze Mg^{++} -Ionen, freie Elektronen und wenige Sn^{4-} -Ionen voruns, in dem Gebiet über 60% Zinn stehen Mg^{++} -Ionen Anionen des Zinns gegenüber, die weniger als vier negative Ladungen aufweisen, und in der Umgebung der stöchiometrischen Zusammensetzung von 33,3% Sn sind überwiegend Mg^{++} - und Sn^{4-} -Ionen vorhanden. Bildet man nun Legierungen mit einem Überschuß von Zinn, so werden sofort alle verfügbaren Elektronen von den Zinnatomen aufgenommen. Da die Elektronen nur von den Magnesiumatomen stammen, sind die Umlagerungen in diesem Gebiet proportional der Magnesiumkonzentration. Die Mischungswärme nimmt also linear mit der Konzentration zu. Die partielle Mischungswärme des Magnesiums ändert sich dagegen nicht, denn bei der Zugabe von reinem Magnesium zu einer großen Menge von Mg-Sn-Legierung werden bei allen Konzentrationen sofort sämtliche Elektronen in Zinn-Ionen eingebaut. Erst wenn genügend "gesättigte" Zinn-Ionen vorhanden sind, werden nicht mehr alle Elektronen benötigt, und die partielle Mischungswärme sinkt ab. In dem Bereich der Magnesium-reichen Legierungen dagegen sind bereits alle Zinn-Ionen vollständig und sogar noch freie Elektronen vorhanden. Eine Zugabe von Magnesium zu einer großen Menge Legierung bleibt also bedeutungslos, so daß hier $H_{Mg}=0$. Die integralen Mischungswärmen werden in diesem Bereich dann allein durch die Konzentration der Zinn-Ionen bestimmt. Ein ausgezeichneter Beweis für die Richtigkeit obiger Überlegung ist die Tatsache, daß sich die beiden Geraden für die Mischungswärme in den Randgebieten bei der Konzentration von 34% Mg schneiden, also fast genau bei der Verbindung Mg_2Sn .

Auch im Verlauf der inneren Reibung der Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration tritt nach den Messungen von GEBHARDT bei 33% ein scharfes Maximum auf, das dieser mit einem spezifischen Schmelzenzustand in Verbindung bringt. Über die Frage der Temperaturabhängigkeit, die hier interessant wird, können wir beim nächsten System mehr sagen. Wir wollen nun noch das Zustandsdiagramm betrachten. Wir finden im festen Zustand einen kleinen Bereich der Löslichkeit von Zinn in Magnesium vor und die feste Verbindung Mg_2Sn . Das Maximum der Liquiduslinie liegt mit $778^{\circ}C$ deutlich höher als die Schmelzpunkte von Magnesium und Zinn, der Abfall nach beiden Seiten ist fast geradlinig, so daß die Bindung Mg_2Sn deutlich hervorgehoben ist. Daraus würde man schon ohne weitere Vorkenntnis auf eine stark negative Mischungswärme schließen.

Der Vergleich mit dem System M a g n e s i u m - B l e i wird deshalb sehr aufschlußreich, weil das Zustandsbild im Mittelteil fast ebenso aussieht. Der Schmelzpunkt der Legierung Mg_2Pb liegt aber mit $550^{\circ}C$ tiefer als der von Mg_2Sn , auch ist die Aufwölbung der Liquiduslinie sehr breit. An den Rändern sind hier noch kleine Bereiche gegenseitiger Löslichkeit vorhanden. In der β -Kurve drücken sich nun diese Tatsachen so aus, daß zwar die Form der Kurve genau dieselbe ist wie bei Mg-Sn, der Absolutwert des Minimums jedoch kleiner ist. Außerdem verläuft die ganze Kurve etwas flacher. Der geradlinige Verlauf der Mischungswärme auf der Seite des Magnesiums ist zudem nicht mehr so eindeutig als auf der Seite des Bleis. Es macht sich hier anscheinend das Löslichkeitsgebiet im festen Zustande bemerkbar. Das Übergangsgebiet erstreckt sich hier von 15 bis 60 Atom-% Blei, während es bei Mg-Sn nur von 25 bis 52% reichte. Da dieses System ebenso ein Schulbeispiel für ein "salzähnliches" Legierungssystem nach WAGNER ist, wäre es vielleicht zweckmäßig, diesen Typ kurz mit "Wagner-System" zu bezeichnen. Bei den noch ausstehenden Magnesiumsystemen und bei den Systemen der Erdalkalien, deren Untersuchung jetzt in Angriff genommen wird, wäre ein solcher Sammelbegriff sicher nützlich.

Interessant ist noch der Vergleich der Elektronegativität der drei Metalle Mg mit 1,2 , Pb mit 1,5 und Sn mit 1,7 . Der Unterschied zwischen Mg und Pb beträgt 0,3 , der zwischen Mg und Sn aber 0,5 . Die Mischungswärme von Mg-Sn ist mit -16 kJ/g-Atom in Übereinstimmung damit ebenfalls um den Faktor 1,8 größer als jene von Mg-Pb mit -9 kJ/g-Atom.

An den Magnesium-Blei-Legierungen wurden von mehreren Autoren auch andere physikalische Größen untersucht. Abb.22 zeigt die Zusammenstellung. Man sieht die eindeutige Bevorzugung der Verbindung Mg_2Pb . Bei der Mischungswärme haben wir die beiden Randgeraden gestrichelt extrapoliert und einen Schnittpunkt bei 33% erhalten. Die L e i t f ä h i g k e i t der Legierung Mg_2Pb im festen und flüssigen Zustand als Funktion der Temperatur wurde von KNAPPWOST (-48-) untersucht. Er fand eine Abnahme der Widerstandserhöhung schon vor dem Schmelzpunkt, bei dem der Widerstand stark abfällt; im flüssigen Zustand bleibt dann zunächst der Widerstand konstant bei steigender Temperatur, entgegen dem Ohmschen Gesetz. Als Deutung für das letztere Phänomen wurde angenommen, daß auch nach dem Schmelzen neben der neu gebildeten metallischen Bindung auch noch Bereiche mit mehr kovalenten Bindungsanteilen vorhanden sind. Mit steigender Temperatur werden diese Bindungen allmählich abgebaut, was einer Zunahme des elektrischen Widerstandes entgegen wirkt. Die Annahme kovalenter Bindungen, die in der Schmelze neben der sicher vorhandenen heteropolaren Bindung eine so ausschlaggebende Rolle spielen soll, muß allerdings noch gründlich untersucht werden. Auch bei den Viskositätsmessungen von GEBHARDT und von KNAPPWOST wurde eine rasche Verkleinerung der Überhöhung bei 33% gefunden (bis 900°C); ähnliches gibt ROLL für den elektrischen Widerstand im gesamten Konzentrationsgebiet an. Für die Viskositätskurven findet KNAPPWOST allerdings eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit, die die Annahme von speziellen Schmelzenzuständen, die abgebaut werden, in Frage stellt. Eine endgültige Klärung der Frage, ob die eigenartige Form der ξ -Kurven auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt - womit der Name "Wagnersysteme"

gerechtfertigt wäre - oder ob es sich nur um eine Übergangerscheinung handelt, wäre wünschenswert. Zur Aufklärung der Struktur der Schmelze reichen allerdings Messungen der Mischungswärme nicht aus, denn selbst ein Abbau von Ordnungszuständen in der Schmelze muß sich nicht unbedingt in der Änderung der Mischungswärme äußern, er kann auch durch eine Entropieänderung abgefangen werden.

Das Mischungsvolumen der Mg_2Pb -Legierung ist nach SAUERWALD und KUBASCHEWSKI negativ, was auch für eine Elektronenwechselwirkung bei beiden Partnern spricht (siehe -45-).

IV. R e g e l m ä ß i g e s V e r h a l t e n d e r ξ -K u r v e n

Zur Analysierung von Meßergebnissen empfiehlt sich stets ein geeignetes Ordnungsprinzip. Die Anordnung der ξ -Kurven der einzelnen Systeme auf Grund des Periodensystems in sogenannten homologen Reihen hat sich bestens bewährt (-5,8,9,29-). Dabei werden alle Systeme mit einem bestimmten immer gleich bleibenden Partner (hier Al bzw. Mg) entsprechend dem zweiten Partner in das Periodensystem eingetragen, so daß in den waagrechten Reihen die Partner B jeweils einer Gruppe stehen und in den senkrechten Reihen alle zweiten Partner derselben Periode. Da wir die Systeme des Aluminiums bzw. Magnesiums mit allen B-Metallen untersucht haben, umfaßt unser Schema vier Zeilen (Periode 3 bis 6) und vier Spalten (Gruppe IIb bis Vb). In jedem Kästchen ist von links nach rechts die Konzentration des zweiten Partners in Atom-% von 0 bis 100 eingetragen und in der Ordinate die ξ -Werte in kJ/g-Atom. Die Nullabszisse ist jeweils gekennzeichnet. Der Maßstab findet sich in den Kästchen rechts oben. Zu Abb. 30 und 31 ist noch zu bemerken, daß die punktierten Linien nicht aus dieser Arbeit stammen und nur die ungefähre Lage von ξ wiedergeben.

WITTIG hat für solche homologe Reihen, die durch die neuen kalorimetrischen Messungen möglich wurden, bestimmte Regelmäßig-

keiten feststellen können (-29-), die den Einfluß der Stellung der beiden Partner im Periodensystem auf Form und Absolutwert der f -Kurve wiedergeben. Des besseren Überblicks wegen sollen die Regeln, die für die Kombination der B-Metalle untereinander formuliert wurden, hier zunächst noch einmal angegeben werden. In den beiden nächsten Absätzen soll dann an Hand der homologen Reihen des Aluminiums und des Magnesiums ihre Gültigkeit in diesem erweiterten Bereich untersucht werden.

I) Vergleich homologer Reihen:

- (1) Homologe Reihen von A-Partnern aus derselben Gruppe des Periodensystems sind ähnlich.

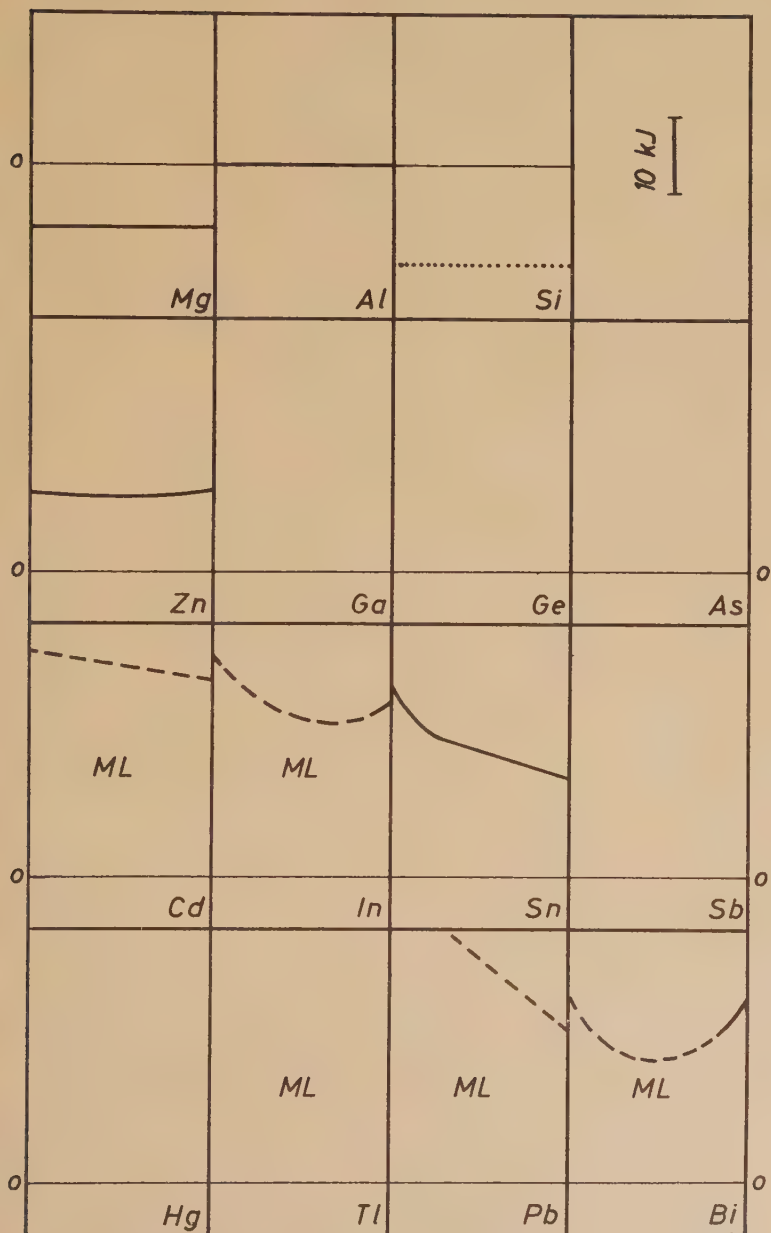
II) Regelmäßigkeiten innerhalb einer Reihe:

- (2) Das Einkomponentensystem A-A dient als Nullniveau für die Verschiebungen.
- (3) Periodenverhalten: Die III-V- und die II-VI-Systeme weisen innerhalb jeder Periode die negativsten Werte auf, die IV-IV-Systeme bilden dagegen ein schwaches Maximum in einem sonst nach rechts abfallenden Verlauf.
- (4) Im Übrigen hängt der Verlauf von der Stellung der Komponente A im Periodensystem ab, die 4., 5. und 6. Periode sind daher ähnlich.
- (5) Gruppenverhalten. Die negativsten Werte finden sich in der Periode der ständigen Komponente A.
- (6) Beim Übergang zu benachbarten Perioden tritt jeweils eine Verschiebung zu positiven Werten auf.
- (7) Ausnahmen. Die Quecksilbersysteme befolgen Regel (3), (5) und (6) nicht; sie liefern bei Kombination mit den benachbarten Elementen Cd, In, Tl meist zu niedrige Werte.

III) Die Gestalt der Kurven:

- (8) f -Kurven haben ähnliche Gestalt, wenn die zweiten Komponenten B aus derselben Gruppe stammen.

Abb. 30 ξ -Kurven der Al-Reihe



1. Die Reihe des Aluminiums (Abb. 30).

Wir betrachten zuerst das Verhalten innerhalb einer G r u p p e und können feststellen, daß Regel (5) und (6) in allen vier Gruppen gilt. Die ξ -Kurven nehmen von der 3. bis zur 6. Periode jeweils positivere Werte an. In der Gruppe IIb scheint nur Al-Hg der Verschiebung nicht zu folgen; die Werte liegen wahrscheinlich etwas niedriger als bei Al-Cd, da keine Mischungslücke vorliegt. Nur der fast waagrechte Verlauf der Liquiduslinie im Zustandsbild zeigt positive Mischungswärme an. Dies steht in Einklang mit den sonstigen Erfahrungen bei Quecksilbersystemen, die meist eine Verschiebung zu negativen Werten zeigen (Regel 7). In der Gruppe IIIb scheint ein fast gleichmäßiges Ansteigen um jeweils 10 kJ/g-Atom von Periode zu Periode vorzuliegen. Al-Ga ist zwar im festen Zustande eutektisch, aber aus dem flachen Verlauf der Liquiduslinie schließen wir wieder auf positive ξ -Werte; wir vermuten 9 bis 10 kJ/g-Atom. Al-Tl weist sicher höhere Werte auf als Al-In, da bei 700°C noch fast völlige Unmischbarkeit herrscht. Ebenso deutlich zeichnet sich die Verschiebung in der Gruppe IVb ab. Für Al-Si fand OELSEN ein ξ von ca. -13 kJ/g-Atom, Al-Ge hat ähnlich Al-Ga wahrscheinlich schwach positive Werte. Leider mußten bisher aus finanziellen Gründen die Ge- und Ga-Systeme stets umgangen werden. Der Mittelwert bei Al-Pb liegt dann schon bei + 35 kJ/g-Atom. In der 5. Gruppe können wir die Verschiebung nur von Al-Sb zu Al-Bi verfolgen. Al-Sb hat wahrscheinlich schwach positive Mischungswärmen; es liegt zwar eine Verbindung AlSb vor, aber das Maximum der Liquiduslinie ist sehr breit. Jedenfalls hat Al-Bi positivere Werte.

Das Verhalten innerhalb einer P e r i o d e wird in der 5. Periode am deutlichsten: Die ξ -Kurven nehmen von der 2. bis zur 5. Gruppe jeweils negativere Werte an und bestätigen somit Regel (3) über die negativste Lage der III-V-Systeme. In der 3. Periode wird der Abfall durch ein Zwischenmaximum in der 3. Gruppe nicht so deutlich. Das System Al-Mg hat anscheinend eine etwas zu nega-

tive Lage, so daß derselbe Verlauf wie in der 6. Periode entsteht. Dort scheint ebenfalls Al-Hg niedriger zu liegen als Al-Tl mit der ausgedehnten Mischungslücke. In der 4. Periode können wir nur feststellen, daß bei Al-As sicher negativere Werte vorliegen als bei Al-Zn. Die Ähnlichkeit des Verlaufs in den einzelnen Perioden nach Regel (4) läßt sich also grob so ausdrücken:

Die ξ -Funktionen nehmen von der 2. bis zur 5. Gruppe immer negativere Werte an, wobei zu den Ausnahmen nach Regel (6) jetzt neben Quecksilber auch Magnesium gehört.

Man könnte allerdings auch der Meinung sein, daß in der Gruppe II überhaupt zu negative Werte vorliegen, denn der Sprung von Al-Cd zu Al-In ist sehr klein. Hier würde sich dann ein spezieller Einfluß des Aluminiums bemerkbar machen. Diese Frage kann aber erst durch die Mischungswärme von Al-Ga geklärt werden.

Vergleich mit anderen Reihen

Zunächst wollen wir die Reihe des Aluminiums mit den Reihen des Indiums und Thalliums vergleichen, also die Analogie von Reihen prüfen, deren ständige Komponenten in derselben Gruppe stehen (Regel 1). Wir ziehen dazu die Literaturstellen (-29-) und (-8-) heran (WITTIG, E. MÜLLER). Der Abfall der ξ -Kurven mit steigender Gruppennummer ist in beiden Reihen klar zu sehen, lediglich bei Tl-Sn tritt eine Verzögerung auf. In beiden Reihen hat Quecksilber eine zu negative Lage. Auch die Verschiebung zu positiven Werten mit zunehmendem Abstand nach Regel (6) ist vorhanden. Trotz der offensichtlichen Ähnlichkeit der drei Reihen fällt uns auf, daß die Verschiebung in der 5. Periode von der 2. zur 3. Gruppe bei Indium und Thallium viel größer ist als bei Aluminium. Wie zu erwarten sind also die Reihen des Indiums und des Thalliums untereinander ähnlicher als mit der Reihe des Aluminiums.

Einen wichtigeren Einblick erhalten wir aber, wenn wir die Perioden der homologen Reihen betrachtet haben, in denen die ξ -Kurven die negativsten Werte haben, also die Perioden der ständigen Komponenten. WITTIG hat diese Minimalsysteme für die Reihen

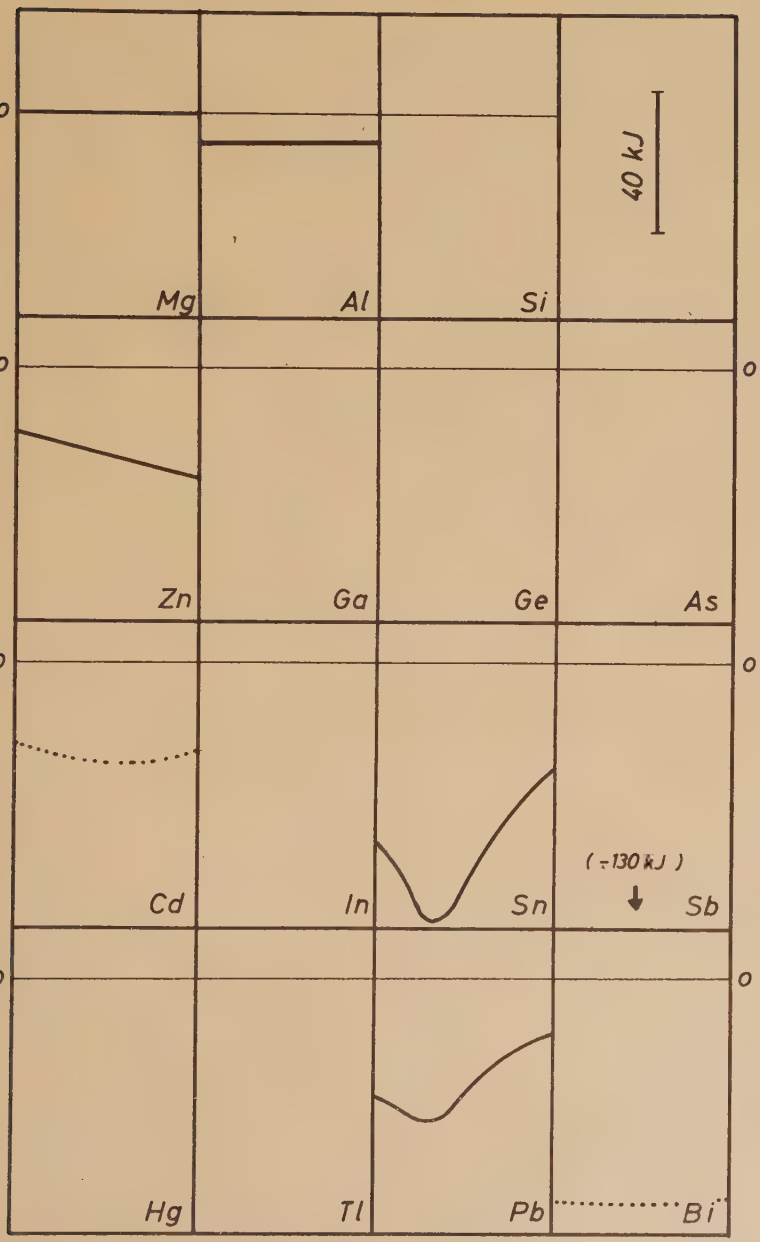
des Thalliums, Indiums und Galliums verglichen (Gruppe IIIb). (-47-). Die Aluminiumsysteme liegen in diesem Diagramm dann noch unter den entsprechenden Thalliumsystemen und fügen sich ausgezeichnet in die diskutierte Ordnung ein. Al-Mg liegt wie erwartet in der 2. Gruppe wieder unter Tl-Hg, so daß das vorhergesagte Maximum bei Ga-Zn deutlich wird. Insbesondere fällt die Ähnlichkeit der Periode des Aluminiums mit der Periode des Thalliums auf. Diese beiden Metalle liegen ja an zwei gegenüberliegenden Grenzen des Bereichs der B-Metalle. Die negativere Lage der ξ -Kurven in beiden Perioden weist darauf hin, daß an diesen Grenzen eine Verstärkung der Bindung auftritt.

2. Die Reihe des Magnesiums (Abb.31)

In der Reihe des Magnesiums haben wir bisher nur bei vier Systemen die ξ -Kurven bestimmt, endgültige Aussagen über die homologe Reihe können daher noch nicht gemacht werden. Wir betrachten wieder zuerst das Verhalten in einer Gruppe und gehen aus von der Gruppe IVb. Da wir wissen, daß Al-Si stark negative Mischungswärmen hat, ergibt sich eine Verschiebung der ξ -Kurven zu positiveren Werten je weiter der zweite Partner von dem ersten entfernt steht. Im System Mg-Ge ist die Mischungswärme sehr wahrscheinlich negativer als bei Mg-Sn, da die Verbindung Mg_2Ge einen noch höheren Schmelzpunkt besitzt als Mg_2Sn . Die Verschiebung geht also in etwa gleichmäßig vor sich mit dem negativsten Wert bei Mg-Si. Auch in der 5. Gruppe zeigt sich dieses Verhalten. Der ξ -Mittelwert im System Magnesium-Wismut beträgt -64 kJ/g-Atom (Wir haben den Mittelwert aus den Messungen von KAWAKAMI und von KUBASCHEWSKI genommen.) Bei Mg-Sb ist der Literaturwert -130 kJ/g-Atom im Maximum, denn die feste Verbindung $MgSb$ ist außerordentlich beständig. Wir vermuten etwa -100 kJ/g-Atom, jedenfalls liegt ξ negativer als bei Mg-Sn.

Regel (5) und (6) sind also in der 4. und 5. Gruppe erfüllt. In der Gruppe IIIb können wir leider noch keine Aussagen machen, aber wir erwarten hier nur sehr geringe Verschiebungen, da sonst wegen der wenig negativen Lage von Mg-Al bei Mg-Tl bereits erhebliche positive Mischungswärmen vorliegen müßten. In der Gruppe IIb fin-

Abb. 31 ξ - Kurven der Mg-Reihe



det von der 3. zur 4. Periode ein Abfall zu negativen Werten statt, der auch noch in der 5. Periode anhält, mit einem Mittelwert von ca. -28 kJ/g-Atom . (Die ξ -Werte finden sich bei -45). In der 2. Gruppe sind also die Regeln (5) und (6) nicht erfüllt und sehr wahrscheinlich auch nicht in der 3.; es liegt offenbar eine Tendenz zu negativeren Werten mit steigender Periodenzahl vor.

Wir wenden uns nun den einzelnen P e r i o d e n zu und finden dieselben Regelmäßigkeiten wie bei den Aluminiumsystemen vor: die ξ -Kurven verschieben sich mit steigender Gruppennummer zu immer negativeren Werten. In der 3. Periode ist der Abfall zunächst gering und dann, bei Mg-Si sehr stark. In der 4. Periode können wir einen Abfall von Mg-Zn zu Mg-Ge als sicher annehmen, in der 5. Periode ist die Verschiebung von Mg-Cd über Mg-Sn zu Mg-Sb, das wie oben gesagt sehr negative Werte hat, recht deutlich. In der 6. Periode tritt von Mg-Pb zu Mg-Bi ebenfalls eine Verschiebung um etwa -20 kJ/g-Atom auf. Wenn diese Verschiebungen wirklich so einheitlich in jeder Periode ablaufen, wie es bis jetzt den Anschein hat, dann besteht kein Grund, an der Fortsetzung auch in der Gruppe VIb zu zweifeln. Damit wird dann Regel (3) erfüllt, nach der die II-VI-Systeme die negativste Lage aufweisen. Jedenfalls vereinigt sich z.B. Magnesium und Tellur unter Explosion, was auf eine außerordentlich negative Mischungswärme schließen läßt, deren Messung dann nicht mehr ohne weiteres möglich ist.

Vergleich mit anderen Reihen

Wir können vorläufig einen ins einzelne gehenden Vergleich der homologen Reihen des Magnesiums und des Aluminiums wegen der noch fehlenden Systeme noch nicht geben. Wir können aber trotzdem feststellen, daß das Periodenverhalten des Aluminiums sehr ähnlich ist. Vor allem in der 5. Periode ist die Verschiebung in beiden Reihen zunächst gering und geht dann fast gleichmäßig von der 3. zur 5. Gruppe weiter. In der 6. Periode liegt Mg-Hg vermutlich ebenfalls tiefer als Mg-Tl. Nur in der 3. Periode kommt es bei Magnesium zu keinem Zwischenmaximum, der Abfall von Mg-Al zu

Mg-Mg ist allerdings geringer als sonst in dieser Reihe. Natürlich ist das Verhalten der Magnesium- und Aluminiumsysteme in beiden Reihen zwangsläufig miteinander gekoppelt, denn wenn wir die Gruppenverschiebung der Magnesiumreihe als primär ansehen, muß in der Aluminiumreihe der Sprung von Mg-Al zum Einkomponentensystem ebenfalls auftreten.

Wir stellen also fest, daß eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der Reihe des Magnesiums und der des Aluminiums besteht, während die Reihen mit der ständigen Komponente aus der 2. Gruppe (Zn, Cd, Hg) ganz anders aussehen. (Magnesium verhält sich also anders als die B-Metalle der Gruppe 2b).

Wir betrachten jetzt noch das Verhalten der Gruppe II in sämtlichen vierzeiligen homologen Reihen der B-Metalle und des Aluminiums sowie des Magnesiums. In dieser Gruppe wurden die meisten Ausnahmen von der sonst immer beobachteten Gruppenverschiebung (Regel 5 und 6) festgestellt. Wir kennen nun auch die jeweiligen Magnesiumsysteme und können feststellen, daß in fast allen homologen Reihen die Quecksilber- und Magnesiumsysteme in der 2. Gruppe durch negativere Werte gekennzeichnet sind. Die ξ -Kurven werden also von dem Quecksilbersystem über das Cadmium- zum Zinksystem jeweils zu positiveren Werten verschoben, vom Zink- zum Magnesiumsystem folgt dann wieder ein steiler Abfall zu negativen Werten. Dieses Verhalten zeigen alle Reihen der B-Metalle, die wir bis jetzt kennen; nur in der Quecksilber- und Magnesiumreihe liegt ein anderer Verlauf vor. In der Quecksilberreihe hat nämlich nicht das System Hg-Hg die negativste Lage, sondern Hg-Cd. Dies ist aber verständlich, wenn man bedenkt, daß Quecksilber bereits am Rande des Bereiches der B-Metalle steht; der normale Verlauf in der Cadmiumreihe, wo Cd-Hg negative Werte aufweist, ist demgegenüber vorherrschend und zeigt wieder, daß Quecksilber sich nicht mehr ganz in den Rahmen der B-Metalle einfügt. Dasselbe trifft in noch viel stärkerem Maße für das Magnesium zu, dessen Reihe in der 2. Gruppe schon ein ganz anderes Verhalten zeigt. Dagegen beobachten wir auch in der Aluminiumreihe die minimale Lage des Quecksilber- und Magnesiumsystems in der 2. Gruppe. Wir können

nun dieses Verhalten mit der Grenze der B-Metalle in Verbindung bringen. Schon bei den Minimalsystemen haben wir gesehen, daß an den Grenzen des Bereichs, also bei Aluminium und Thallium, eine Verfestigung der Bindung auftritt. Magnesium und Quecksilber sind ja ebenfalls, wie schon gesagt, solche Grenzmetalle und es tritt offensichtlich in diesen Systemen in der 2. Gruppe auch eine Bindungsverfestigung auf, denn die 2. Gruppe liegt ja selbst im Randgebiet der B-Metalle. Wir sehen aber weiterhin, daß eigentlich nur in der Reihe des Magnesiums ein ganz anderer Verlauf in der 2. Gruppe auftritt. Das ist wieder ein Zeichen dafür, daß Magnesium bereits nicht mehr zu den B-Metallen gerechnet werden kann.

Wir vergleichen jetzt noch die Magnesiumsysteme mit der Reihe des Natriums, die durch die Messungen von KLEINSTÄUBER (-6-) an dem WITTIG-SCHMIDTzchen Kalorimeter zum ersten Male zugänglich wird. Das Verhalten der ξ -Kurven der Natriumsysteme ist kurz folgendes: 1) Innerhalb einer Periode tritt eine Verschiebung zu negativeren Werten von der 2. bis zur 4. Gruppe auf, wobei in Gruppe III ein Zwischenmaximum entsteht. 2) Innerhalb einer Gruppe tritt bei Gruppe II und III eine Verschiebung zu negativen Werten mit steigender Periodenzahl auf, bei Gruppe IV und V dagegen eine solche zu positiven Werten. Das wichtigste Ergebnis ist das starke Hervortreten der ZINTL-Grenze zwischen 3. und 4. Gruppe. Bei der Magnesiumreihe haben wir schon festgestellt, daß sich die 2. Gruppe ebenfalls anders verhält, als die 4. und 5. Gruppe. Es scheint sich daher auch hier schon dieser Einfluß bemerkbar zu machen. Auch in der Verschiebung innerhalb einer Periode gibt uns die ZINTL-Grenze nun einen neuen Einblick. Das Absinken zu negativeren Werten haben wir schon diskutiert, man kann aber feststellen, daß zwischen der 3. und 4. Gruppe in der 3. und 4. Periode ein stärkerer Sprung der ξ -Kurve auftritt, als zwischen der 2. und 3. Gruppe. Auch die Form der ξ -Kurven sei kurz betrachtet. Bei den Systemen Na-Sn und Na-Pb tritt an der Stelle der Verbindung Na₄Me eine Spitze auf. Dies ist ein deutlicher Ausdruck dafür, daß die heteropolaren Bindungskräfte noch stärker sind als bei den Systemen Mg-Pb und

Mg-Sn, bei denen die ξ -Kurve ein ausgeprägtes Minimum an der Stelle der Verbindung Mg_2Me aufweist. In der 2. und 3. Gruppe treten dagegen keine solchen Kurvenformen auf. Ubrigens gilt in der 4. Gruppe Regel (8) über die Ähnlichkeit der Gestalt von ξ -Kurven aus derselben Gruppe. Bei Vergleich von Magnesium- mit B-Metall-Systemen gilt sie dagegen nicht.

Trotz der lückenhaften homologen Reihen läßt sich nun schon klar die Änderung des chemischen Charakters der Bindung in der Reihenfolge der Metalle Al, Mg, Na erkennen: Die Systeme des Aluminiums befolgen alle Regeln, die für die B-Metalle aufgestellt worden sind. Trotzdem hat die homologe Reihe eine gewisse Ähnlichkeit mit der Reihe des Magnesiums, deren Verhalten aber schon weitgehend dem der Natriumreihe und - soweit erforscht - der Kaliumreihe entspricht. Diese Systeme der Alkalimetalle werden durch den Einfluß der Zintl - Grenze und der heteropolaren Bindung in ihrem Bindungscharakter bestimmt.

3. Der Einfluß der Elektronegativität

Betrachten wir die Magnesiumreihe unter dem Eindruck, den wir aus dem Vergleich mit der Natriumreihe gewonnen haben, so müssen wir feststellen, daß gerade in den Systemen, in denen die heteropolare Bindung eine große Rolle spielt, also in der 4. und 5. Gruppe, die Verschiebung zu positiveren Werten mit steigender Periodenzahl nach Regel (6) gilt, obwohl dieses Verhalten speziell für die B-Metalle abgeleitet wurde, wo ja die heteropolare Bindung keine sonderliche Rolle spielt. Jenseits der Zintl-Grenze aber, in der 2. und 3. Gruppe, gilt diese Verschiebung nicht. Dieser Widerspruch läßt sich vielleicht dahingehend lösen, daß die Verschiebung bei der Magnesium- und Natriumreihe ganz andere Ursachen hat, als bei den B-Metallen, bei denen die Gruppenverschiebung wohl durch eine sogenannte "misfit"-Energie bedingt ist.

Wir wollen daher untersuchen, ob in diesem ganz anderen Fall der überwiegend heteropolaren Bindung nicht das Gruppenverhalten

wenigstens in groben Zügen durch das Verhalten der Elektronegativitäten im Periodensystem gedeutet werden kann. Sehen wir uns nämlich den Unterschied in der Elektronegativität beider Partner in jedem System an (Tabelle 25), so zeigt sich, daß in der dritten Periode diese Differenz von System zu System stark zunimmt. In der 4. Periode ist die Zunahme der Differenzen geringer, so daß auch ihre Werte weniger groß sind; in der 5. Periode wird diese Tendenz weiter geführt, wie auch in der 6. Periode, wo dann erst das II-V-System dieselbe Differenz aufweist als in der 3. Periode schon das II-IV-System. Wir können also sagen, daß die Differenzen der Elektronegativitäten sich von der 6. Periode ausgehend fächerförmig vergrößern je weiter wir in darüberstehende Perioden kommen. Bringen wir nun diese Differenz in Zusammenhang mit der Lage der ξ -Kurve, so folgt aus dieser Betrachtung, daß in der 3. Periode die Verschiebung zu negativeren Werten von System zu System am ausgeprägtesten sein muß. In der 4. Periode und in den jeweils folgenden wird diese Verschiebung dann wegen der kleineren Differenzen der Elektronegativitäten in jeder Periode geringer. Nehmen wir nun als Ausgangspunkt für die Verschiebungen immer das Nullniveau an, so erhalten wir folgendes Bild: In der 3. Periode, wo die stärksten Verschiebungen zu negativen Werten auftreten, liegen deshalb in jeder Gruppe die negativsten ξ -Werte vor. In den jeweils folgenden Perioden werden die Verschiebungen geringer, die ξ -Werte sind also jeweils positiver. Auf diese Weise erhalten wir in jeder Gruppe mit steigender Periodenzahl eine Verschiebung zu positiveren Werten. Dies ist genau das Verhalten der 4. und 5. Gruppe der Magnesiumreihe.

Nun haben wir aber als Ausgangspunkt der Verschiebung in jeder Periode das Nullniveau gewählt. Dies trifft jedoch nur für die 3. Periode zu, wo in der Gruppe IIb das System Mg-Mg steht. In den folgenden Perioden müssen wir von der 4. bis zur 5. und 6. Periode ein jeweils etwas negativere Ausgangslage annehmen. Wir führen also die Tatsache der Verschiebung zu negativeren Werten in der Gruppe IIb in unsere Überlegung ein. Betrachten wir nun die 3. und 4. Periode so haben wir zunächst in der Gruppe IIb

als Ausgangspunkt in der 3. Periode eine positivere Lage als in der vierten. Der Abfall zu negativen Werten ist nun aber in der 3. Periode stärker, an irgend einer Stelle muß also der schwächere Abfall in der 4. Periode eingeholt werden. Rechts von dieser Stelle sind dann die Werte in der 3. Periode negativer als jene in der 4. Dies gilt ebenso für das Verhältnis der 4. zur 5. Periode und so fort. Es ergibt sich dann also rechts von diesem Schnittpunkt der abfallenden Tendenzen wieder das alte Bild der Verschiebung zu positiveren Werten mit steigender Periodenzahl, das wir vorher diskutiert haben und das für die Gruppe IVb und Vb der Magnesiumreihe zutrifft. Identifizieren wir dann diesen Schnittpunkt mit der Zintl-Grenze, so deckt sich unser aus der Differenz der Elektronegativitäten entwickeltes Bild grob mit dem tatsächlichen Verhalten der ξ -Werte in der Magnesiumreihe. Wir haben lediglich die Verschiebung zu negativeren Werten in der Gruppe IIb als Tatsache die nicht aus der Elektronegativität folgt eingeführt. Dies ist aber dann ganz einfach der Ausdruck dafür, daß in dieser Gruppe, die ja links von der Zintl-Grenze steht, ein anderer Bindungseinfluß eine Rolle spielt. Es würde sogar schon aus Tabelle 25 ein geringer Abfall zu negativen Werten in der Gruppe IIb folgen im Gegensatz zu den übrigen Gruppen. Bei so geringen Differenzen, wie sie dort vorkommen tritt aber erfahrungsgemäß der Einfluß der Elektronegativität zurück gegenüber anderen Faktoren, die mit den physikalischen Eigenschaften der Atome zusammenhängen, also etwa Strukturfaktoren, Größenfaktoren, Koordinationszahl, u.A.. Wir bezeichnen die hieraus resultierenden Energiebeträge kurz mit "misfit"-Energie.

Wir haben also die Vorstellung gewonnen, daß rechts von der Zintl-Grenze die Verhältnisse überwiegend durch die heteropolare Bindung bestimmt werden, während links davon neben diesem heteropolaren Anteil noch ein anderer Bindungseinfluß zur Auswirkung kommt. Das Vorhandensein der Zintl-Grenze bedeutet ja nichts anderes, als das Auftreten eines solchen neuen Einflusses gegenüber der Heteropolarität. Die Grenze kann aber nicht scharf gezogen werden, da ja kein plötzliches Umlappen stattfindet.

Tabelle 25

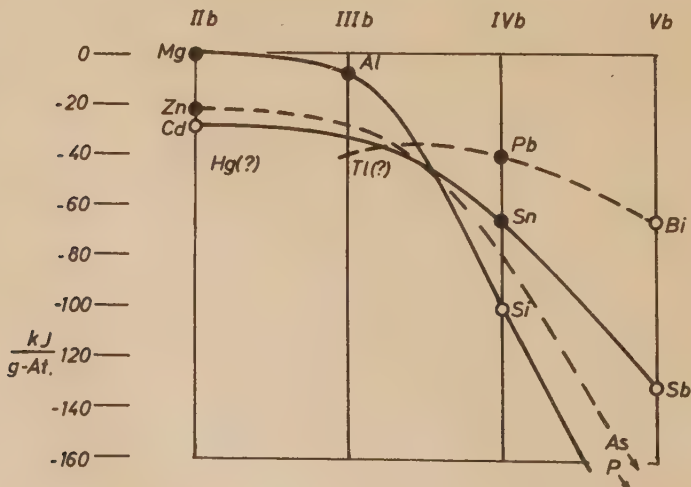
Differenz der Elektronegativitäten in der Reihe des Magnesiums.

Mg-Mg 0	Mg-Al 0,3	Mg-Si 0,6	Mg-P 0,9
Mg-Zn 0	Mg-Ga 0,2	Mg-Ge 0,5	Mg-As 0,8
Mg-Cd 0,1	Mg-In 0,2	Mg-Sn 0,5	Mg-Sb 0,6
Mg-Hg 0,2	Mg-Tl 0,1	Mg-Pb 0,3	Mg-Bi 0,6

(nach Werten von W.GORDY)

Zu Tabelle 25 ist noch zu bemerken, daß die Werte nicht als gesichert gelten können. Auf Einzelheiten einzugehen hat daher wenig Sinn.

Abb.32 Mittlere Lage der ξ -Kurven in der Reihe des Magnesiums



In Abb.32 ist die mittlere Lage der χ -Kurven der Magnesiumreihe wiedergegeben. Die χ -Werte der Systeme der 3. und 5. Periode sind jeweils durch ausgezogene Linien verbunden, die Werte der 4. und 6. Periode durch unterbrochene Linien. Offene Kreise bedeuten Werte, die nicht aus unserer eigenen Arbeit stammen. Man sieht deutlich, daß durch die Schnittpunkte zwischen der 3. und 4. Gruppe eine Umkehr der Verschiebungsrichtung in den Gruppen erfolgt. Stellt man auch für die Aluminiumsysteme eine Reihe der Elektro-negativitäten auf, so fällt das charakteristische Auffächern weg. In dem uns bis jetzt zugänglichen Bereich können wir außerdem auch keinen Zusammenhang mit der Mischungswärme feststellen. Dies ist ein deutlicher Ausdruck dafür, daß Aluminium schon zu den B-Metallen gehört, bei deren Mischung ganz andere Faktoren maßgebend sind.

Wenn wir alle Vergleiche zusammenfassen, so können wir feststellen, daß wir es offensichtlich mit zwei verschiedenen Gruppen von Metallen zu tun haben, die verschiedenen Bindungsregeln gehorchen. Die eine Gruppe setzt sich aus den B-Metallen im engeren Sinn zusammen, deren Bindungsmechanismus sich in Regeln ausdrückt wie sie WITTIG aufgestellt hat. Die zweite Gruppe entsteht durch Kombination der Alkalimetalle und vermutlich auch der Erdalkalimetalle mit den B-Metallen, es gelten hier andere Regeln, die aus einer anderen Bindungsart folgen. Die Übergänge zwischen den Bindungsgruppen sind natürlich fließend und erschweren dadurch eine Einteilung; bei den B-Metallen findet ein Übergang nicht nur zu den Alkalimetallen sondern auch zu den Metalloiden und den T-Metallen des Periodensystems statt, bei den Alkalimetallen wird der unbeeinflusste Bereich noch geringer sein. Auf jeden Fall ist es aber klar, daß die metallische Bindung auch im flüssigen Zustand in deutlich unterschiedene Bindungsarten eingeteilt werden kann, die man durch systematische Untersuchungen der Mischungswärmen verfolgen kann.

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mischungswärmen des Aluminiums und des Magnesiums mit B-Metallen in dem Temperaturbereich von 700°C und 800°C bestimmt. Es wurden untersucht die binären Systeme Aluminium-Zink, Aluminium-Cadmium, Aluminium-Indium, Aluminium-Zinn, Aluminium-Blei, Aluminium-Wismut, sowie Magnesium-Aluminium, Magnesium-Zink, Magnesium-Zinn, Magnesium-Blei. Die Messungen wurden in dem Hochtemperatur-Kalorimeter von WITTMIG und GEHRING ausgeführt. Außerdem wurde die Mischungslücke im System Aluminium-Wismut mit einer Methode der Differential-Thermoanalyse untersucht.

Die Mischungswärmen wurden als sog. ξ -Funktionen auf die statistisch verteilten A-B-Bindungen bezogen und ihr Verhalten in Bezug auf die Stellung der Mischpartner im Periodensystem untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß die Systeme des Aluminiums mit B-Metallen die gewohnten Regelmäßigkeiten zeigen, die sich zum Teil auch im Zustandsbild manifestieren. Bei den Systemen des Magnesiums mit B-Metallen tritt dagegen ein heteropolarer Bindungsanteil stark in den Vordergrund, der bei den Systemen Mg-Pb und Mg-Sn die Vorstellungen WAGNERS über salzähnliche Legierungen bestens bestätigt.

Die Differenz der Elektronegativitäten der Mischpartner konnte bei den Magnesiumsystemen mit der Größe der Mischungswärme in Zusammenhang gebracht werden.

Die zunehmende Änderung des Bindungscharakters beim Übergang von den B-Metallen über Aluminium und Magnesium zu den Alkalimetallen führte zu der Annahme verschiedener Bindungsgruppen für flüssige Mischphasen im Periodensystem.

Literaturverzeichnis

- 1- O.J.Kleppa; J.Phys.Chem. 59,175,1955
- 2- F.E.Wittig, F.Huber; Z.Elektrochem. 60,1181,1956
- 3- F.E.Wittig, W.Schmatz; Z.Elektrochem. 63,470,1959
- 4- F.E.Wittig, E.Gehring; Naturwiss. 47,57,1960
- 5- E.Gehring; Dissertation, München 1960
- 6- T.Kleinstauber; Dissertation, München 1961
- 7- G.Keil; Diplomarbeit, München 1961
- 8- E.Müller; Dissertation, München 1958
- 9- P.Scheidt; Dissertation, München 1960
- 10- E.Guggenheim; Mixtures, Oxford 1952
- 11- C.Wagner; Thermodynamics of Alloys, Cambridge 1952
- 12- M.Kawakami; Sci.Rep.Tōhoku Imp.Univ. 19,521,1930
- 13- A.Schneider, E.Stoll; Z.Elektrochem. 47,519 u.527,1941
- 14- H.Hilliard,Averbach, Cohen; Acta metal. 2,621,1954
- 15- F.E.Wittig, W.Schilling; Z.Metallk. 50,615,1959
- 16- G.Gebhardt, Dettering; Z.Metallk. 50,379,1959
- 17- M.Hansen, B.Blumenthal; Metallwirtsch. 10,925,1931
- 18- M.Hansen; The Constitution of Binary Alloys
- 19- A.Cambell, L.Buchana; J.Am.Chem.Soc. 74,1962,1952
- 20- E.Raub, M.Engel; Z.Metallk. 37,148,1946
- 21- G.Boehm; Diplomarbeit, Stuttgart 1956
- 22- F.E.Wittig, G.Boehm; Z.Metallk. 47,699,1956
- 23- W.Oelsen, Zühlke, Oelsen; Arch.Eisenh.w. 29,799,1958
- 24- F.E.Wittig; Z.Elektrochem. 54,288,1950
- 25- A.G.Gwyer; Z.anorg.Chem. 49,316,1906
- 26- L.Kempf, K.v.Horn; Trans.AIME 133,81,1939
- 27- E.Scheil; Z.Elektrochem. 49,242,1943
- 28- F.E.Wittig, L.Schöffl; Z.Metallk. 51,1,1960
L.Schöffl; Dissertation, München 1960
- 29- F.E.Wittig; Z.Elektrochem. 63,327,1959
- 30- W.Seith, O.Kubaschewski; Z.Elektrochem. 43,743,1937
- 31- K.Wagner, Engelhardt; Z.phys.Chem. 159,241,1932
- 32- S.Schmahl, Sieben; in "The Phys.Chem.of Met.Sol."
Nat.Phys.Lab., London 1959

- 33- A.Roll, H.Motz; Z.Metallk. 48,435, 1957
- 34- G.Gebhardt; Z.Metallk. 46,90, 1955
- 35- A.Knappwost, Hörz; Z.phys.Chem. NF 22,139, 1959
- 36- O.Kubaschewski, Hörnle; Z.Metallk. 42,129, 1951
- 37- F.Sauerwald; Z.Metallk. 38,188, 1947
- 38- Gebhardt, Becker, Sebastian; Z.Metallk. 50,669, 1959
- 39- A.Wejnahrt; Teknik Tidskrift 72,K 33, 1942
- 40- W.Blitz, G.Hohorst; Z.anorg.allg.Chem. 121,1, 1922
- 41- v.Wartenberg; Z.Elektrochem. 20,443, 1914
- 42- G.Roos; Z.anorg.Chem. 94,329, 1916
- 43- E.Pelzel, F.Sauerwald; Z.Metallk. 33,229, 1941
- 44- O.Kubaschewski, F.Weibke; Thermochemie d.Legierungen
Berlin 1943
- 45- E.Pelzel; Z.Metallk. 32,7, 1940
- 46- H.K.Hardy; Acta metal. 1,202, 1953
- 47- F.E.Wittig, P.Scheidt; Z.phys.Chem. NF 28,120, 1961
- 48- A.Knappwost; Z.Elektrochem. 56,594, 1952
- 49- M.P.Lantratov; Zhurnal neorg.Chimii IV/6,1415, 1959
- 50- O.Kubaschewski, Caterall; Thermochemical Data of Alloys
London 1959

L e b e n s l a u f

Am 8. März 1936 wurde ich, Gernot Erich K e i l , in München als zweiter Sohn des jetzigen Oberstudienrates Dr. Erich Keil und seiner Ehefrau Maria, geb. Hönig, geboren.

Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule an der Fürstenrieder Straße in München, mit einer Unterbrechung während des letzten Kriegsjahres 1945, wo ich infolge der Evakuierung die Volksschule in Breitbrunn am Chiemsee besuchte. 1946 trat ich dann in die erste Klasse der Klenze-Oberrealschule in München ein. Im 2. und 3. Schuljahr besuchte ich die Knaben-Oberrealschule in Pasing, und dann wieder die Klenze-Oberrealschule, wo ich 1954 meine Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1954/55 schrieb ich mich an der Universität München für das Physikstudium ein und legte dort im Sommer 1957 die Diplom-Vorprüfung für Physiker ab. 1959 erhielt ich von Herrn Professor Dr. G.M. Schwab am physikalisch-chemischen Institut der Universität Thema und Arbeitsplatz für eine Diplomarbeit und für die Promotion. Beide Arbeiten führte ich unter Anleitung von Herrn Dr. F.E. Wittig aus.

